BAND 127 JULI 1952 HEFT 2/3

KOLLOID ZEITSCHRIFT

ZEITSCHRIFT FÜR REINE UND ANGEWANDTE KOLLOIDWISSENSCHAFT

Organ für das Gesamtgebiet der wissenschaftlichen und technischen Kolloidchemie und Kolloidphysik und für die Veröffentlichungen der Kolloid-Gesellschaft

zur Zeit vereinigt mit den

KOLLOID-BEIHEFTEN

Herausgegeben von

LOTHAR HOCK MARBURG/LAHN — **F. HORST MÜLLER** MARBURG/LAHN

Patentteil: **J. REITSTÖTTER,** München

INHALT

Aus der Meß- und Prüfabteilung der BASF Ludwigshafen/Rhein

Schmieder, K. u. K. Wolf, Über die Temperatur- und Frequenzabhängigkeit des mechanischen Verhaltens einiger hochpolymerer Stoffe (mit 25 Abb.) 65

Aus dem Forschungslaboratorium der Deutschen Rhodiaceta A.G., Freiburg i. Br.

Sippel, Arnulf, Photolyse der Textilfasern und Faserfeinbau (mit 3 Abb.) 79

Aus dem Institut für theoretische Hüttenkunde und physikalische Chemie der Technischen Hochschule Aachen

Jenckel, Ernst u. Gerda Cossmann, Quellung und Entquellung vernetzter hochmolekularer Stoffe (mit 18 Abb.) 83

Aus dem Institut für vegetative Physiologie der Johann-Wolfgang-Goethe-Universität, Frankfurt am Main

Daimler, Berthold H., Untersuchungen über Desoxyribonucleinsäure und Clupein in der Ultrazentrifuge unter Verwendung einer neuen Universalregistriermethode, II. Teil: [Die Ultrazentrifugenanlage, Untersuchungen über Desoxyribonucleinsäure und Clupein] (mit 18 Abb.) 97

Aus der Medizinischen Forschungsanstalt (Biochemische Abteilung) der Max-Planck-Gesellschaft, Göttingen (Direktor: Prof. Dr. med. K. Thomas)

Weitzel, Günther, Anna-Maria Fretzdorff, Siegfried Heller und Ernst Graeser, Grenzflächenuntersuchungen an langkettigen polaren Verbindungen im Hinblick auf deren biologisches Verhalten (mit 12 Abb.) 110

Aus dem Christ Church College, Kanpur (Indien)

Saraswat, H. C., Oberflächenfilme von Bromphenolblau (mit 7 Abb.) 124

Saraswat, H. C. u. A. Kalyanasundaram, Kanpur (Indien), Oberflächenfilme von Bromthymolblau (mit 5 Abb.) 129

Aus dem Physikalisch-Chemischen Institut der Åbo Akademi, Åbo, Finnland

Harva, Olavi, Die Leitfähigkeit von Lösungen hydrierter Harzsäureseife (mit 2 Abb.) . . 132

Aus der Chemischen Abteilung am Hygienischen Institut der Universität in Kiel

Thiele, H. u. G. Kienast, Einfluß von Ionen auf die Struktur bei der Gelbildung (mit 12 Abb.) 134

Aus der Technischen Hochschule Wien

Dobrowsky, A., Über die ebene Diffusionsströmung aus einem Kanal und ihre Berechnung durch die Methode der Strömungsteiler (mit 8 Abb.) 144

Aus dem Spülungslaboratorium der Gewerkschaft Elwerath, Erdölwerke Hannover

v. Engelhardt, W. u. E. Schindewolf, Zur Filtration von Tonsuspensionen (mit 8 Abb.) 150

Aus dem Kolloid-Laboratorium der Lehr-Anstalt für Allgemeine und Soziale Hygiene im Hygienischen Institut der Hansestadt Hamburg

Schultze, Karl, Über das kapillare Paradoxon (mit 1 Abb.) 164

Aus den Farbenfabriken Bayer Leverkusen

Hoyer, Herbert, Ultrarotspektrometrische Methode zur chromatographischen Trennung farbloser Stoffe (mit 4 Abb.) 166

Patent-Berichte:

Waeser, B. (Elmshorn b. Hamburg), Sieben und Sichten 169

Bücherbesprechungen 174

Referate 175

Autorenregister 189

Sachregister 198

VERLAG VON DR. DIETRICH STEINKOPFF · DARMSTADT

Mitarbeiter-Bedingungen:

Manuskripte werden von den Herausgebern und dem Verlag entgegengenommen. Originalbeiträge, wissenschaftliche Kurzberichte und Tagungsberichte werden an Herrn **Prof. Dr. F. H. Müller, Marburg/Lahn, Calvinstr. 14,** Buchbesprechungen, Referate, Sammelreferate und sonstige redaktionelle Mitteilungen an Herrn **Prof. Dr. L. Hock, Krofdorf b. Gießen,** Patentberichte an Herrn **Prof. Dr. Dr. J. Reitstötter München 15, Pettenkoferstr. 21** erbeten.

Die Manuskripte müssen gut leserlich und einseitig mit Schreibmaschine geschrieben sein Die Herausgeber bitten die Autoren, den **Text** bei Originalarbeiten präzis und kurz abzufassen, eine Wiederholung von schon veröffentlichten Tatsachen zu vermeiden — es genügt meist in wenigen Worten an solche Tatbestände zu erinnern und die Orte zum Nachlesen zu zitieren — die Arbeit klar zu gliedern, Ergebnisse entweder in Abbildungen oder in Tabellen zu bringen, für der Vollständigkeit halber notwendige, insbesondere versuchstechnische Einzelheiten sich des Kleindrucks zu bedienen und am Schluß eine kurze Zusammenfassung des Inhaltes zu geben. **Literaturangaben** sollen bei Zeitschriften nur Autorennamen, Bezeichnung der Zeitschrift, Bandzahl, Seite und Erscheinungsjahr, bei Büchern den Titel, Erscheinungsort und Jahreszahl enthalten.

Abbildungen müssen möglichst als klischierfähige Zeichnungen beigegeben sein, wobei die **Beschriftungen** mit weichem Bleistift einzutragen sind, so daß sie vom Verlagszeichner in passender Größe und gleichmäßig in die gezeichneten Kurven und Figuren eingetragen werden können. Abbildungen müssen Legenden haben. — Ganz besonders ist auf deutlichste Schreibung der **Formeln** zu achten, evtl. mit entsprechenden Hinweisen bei besonderen Buchstabenwünschen und fremden Buchstaben, z. B. griechischen Buchstaben und Indices.

Die Innehaltung dieser Vorschriften bedingt wesentlich verminderte Korrekturzeiten und -kosten. Bei Beiträgen aus Übersee sind sie unbedingtes Erfordernis, da zur Vermeidung langer Erscheinungsfristen die Korrektur hier von einem Beauftragten gelesen werden kann. Verlag und Herausgeber behalten sich im Falle der Nichterfüllung dieser Bedingung Rücksendung des Manuskriptes zur entsprechenden Überarbeitung an den Autor vor.

Wissenschaftliche Kurzberichte, die eine rasche Sicherung der Priorität in den einschlägigen Gebieten ermöglichen, sollen möglichst einen Umfang von 1 höchstens 2 Schreibmaschinenseiten besitzen und keine oder nur ganz wenige Abbildungen enthalten.

Der Inhalt aller Originalarbeiten und Kurzmitteilungen muß wesentlich Neues bringen und bisher unveröffentlicht sein.

Der Verlag behält sich das ausschließliche Recht der Vervielfältigung und Verbreitung der in dieser Zeitschrift erscheinenden Originalarbeiten während der gesetzlichen Frist vor. Es ist ferner ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlags nicht gestattet, Photokopien, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme u. ä. von den Zeitschriften, von einzelnen Beiträgen oder von Teilen daraus anzufertigen.

Die Kosten für **nachträgliche Autorenkorrekturen** erreichen häufig ein für den Verlag untragbares Maß. Autorenkorrekturen-Kosten können nur bis zu einem Betrag von 10% der gesamten Satzkosten vom Verlag getragen werden. Es wird deshalb gebeten, nur wirklich satzfertige Manuskripte einzureichen.

Herausgeber und Verlag empfehlen im Interesse schnellster Verarbeitungsmöglichkeit der eingehenden Manuskripte die strikte Innehaltung der Mitarbeiter-Bedingungen.

Autoren von Originalarbeiten und Wissenschaftlichen Kurzberichten erhalten bis zu **75 Sonderdrucke** kostenlos, weitere Exemplare werden nur auf besonderen Wunsch und gegen Berechnung geliefert.

In jedem Falle wird der Eingang einer Arbeit sogleich bestätigt. Über die Annahme eines Manuskriptes zur Veröffentlichung wird dem Autor anschließend Mitteilung gemacht. Die Arbeiten gelangen im allgemeinen in der Reihenfolge des Eingangs zum Abdruck.

Geschäftliche Bedingungen:

Die Kolloid-Zeitschrift erscheint monatlich mit einem Heft im Umfang von durchschnittlich 4—5 Druckbogen, 3 Hefte bilden einen Band. Preis des Bandes DM 24,—. Im Jahr erscheinen 4—5 Bände. Die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten die Kolloid-Zeitschrift zum Vorzugspreis mit 20 Prozent Ermäßigung. Die Zeitschrift ist durch alle Buchhandlungen des In- und Auslandes sowie direkt durch den Verlag zu beziehen. — Alle geschäftlichen Mitteilungen wegen Abonnement usw. werden an den **Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, Holzhofallee 35,** Telefon 2966, erbeten. Ebenso wird gebeten, Bücher zur Besprechung an den Verlag einzusenden. Schriftverkehr betreffend Anzeigen ist direkt mit der **Anzeigenverwaltung Dr. Karl Niedermeyer, Frankfurt a.M.-West,** Georg-Speyer-Straße 76, Fernruf 75036 (Postscheck Frankfurt a.M. 19383) zu führen.

Zahlungen für den Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, können auf nachstehende Konten geleistet werden Postscheckkonto Frankfurt/M. Nr. 95697, Hessische Bank Darmstadt 46626 oder Städt. Kreissparkasse Darmstadt 3169

Abkürzung des Titels dieser Zeitschrift für Literaturnachweise: Kolloid-Z.

KOLLOID-ZEITSCHRIFT
zur Zeit vereinigt mit den **Kolloid-Beiheften**
Band 127 Juli 1952 Heft 2/3

Aus der Meß- und Prüfabteilung der BASF Ludwigshafen/Rhein

Über die Temperatur- und Frequenzabhängigkeit des mechanischen Verhaltens einiger hochpolymerer Stoffe

Von K. Schmieder und K. Wolf

Mit 25 Abbildungen

(Eingegangen am 26. April 1952)

Im folgenden wird über mechanische Schwingungsversuche an einigen hochpolymeren Stoffen berichtet, bei denen das elastische und das Relaxationsverhalten dieser Stoffe durch Variation von Versuchszeit und Temperatur studiert wurde.

Die Methode

Versuchszeiten sind am besten in Schwingungsvorgängen definiert. Für die vorliegenden Versuche wurden freie Torsionsschwingungen angewandt. Verwandte Methoden wurden bereits von W. Kuhn und O. Künzle (1), E. Jenckel (2) und L. E. Nielsen, R. Buchdahl und R. Levreault (3) auf einzelne Stoffe angewandt. Die Versuchszeit ist durch die Schwingungsdauer gegeben, deren willkürliche Variation auch bei freien Schwingungen in beschränktem Maße (ca. 2 –3 Dekaden) möglich ist.

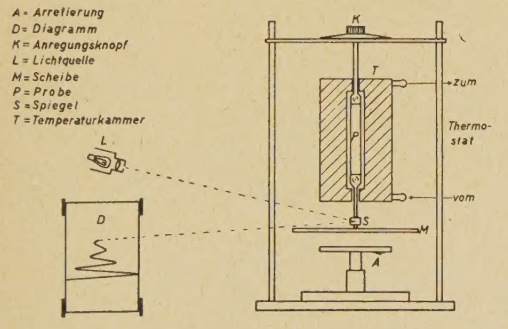


Abb. 1 Torsionsschwingungsapparatur

In Abb. 1 ist die Versuchsanordnung schematisch skizziert. Eine bändchenförmige Probe (P) von einigen Zentimetern Länge und rechteckigem Querschnitt des zu untersuchenden Materials ist an ihrem oberen Ende eingeklemmt. An ihrem unteren Ende wird eine Schwungscheibe (M) von bekanntem Trägheitsmoment befestigt. Durch leichtes Drehen der oberen Einspannstelle (K) wird durch die Probe auf die Schwungscheibe ein Drehimpuls übertragen und das System zu Torsionsschwingungen angeregt. Der Verdrehungswinkel α wird hierbei sehr klein gehalten, um im Bereich kleinster Verformungen zu bleiben. Die Variation der Schwingungsdauer erfolgt durch Auswechseln der Schwungscheibe gegen solche anderer Trägheitsmomente oder durch Änderung der geometrischen Form der Probe. Um den Beitrag zum rücktreibenden Drehmoment der auf der Schwerkraft beruht, zu eliminieren, wurden Versuche mit Schwungscheiben gleichen Trägheitsmomentes, aber verschiedenen Gewichtes durchgeführt und dann auf die Last Null extrapoliert. Die Schwingung wird mittels eines Lichtstrahles, der von der Lichtquelle (L) kommt, über einen an der unteren Einspannstelle angebrachten Spiegel (S) auf einen photographischen Registrierstreifen aufgezeichnet.

Wird das freie Ende eines einseitig eingespannten Bändchens von der Länge l, der Breite a und der Dicke b, aus einem Material mit dem Schubmodul G vermöge eines Drehmomentes Δ um den Winkel α verdreht, so gilt die Beziehung:

$$\Delta = \frac{\alpha}{l} \cdot G \cdot N.$$

Hierbei wird für

$$\frac{b}{a} < \frac{1}{3} \quad N = \frac{1}{3} \cdot a \cdot b^3 \left(1 - 0{,}630 \frac{b}{a}\right).$$

(N ist ein Formfaktor, der von Goetzke (4) auf Grund der Theorie von Saint Venant (5) berechnet wurde. Er berücksichtigt, daß der Probenquerschnitt bei der Verdrehung nicht eben bleibt.) Das Direktionsmoment D ist bei einer Verdrehung um den Winkel α

$$D = \frac{\Delta}{\alpha} = \frac{G \cdot N}{l}.$$

Für die Schwingungsdauer T eines Systems vom Trägheitsmoment M, das freie Rotationsschwingungen ausführt, gilt

$$T = 2\pi \cdot \sqrt{\frac{M}{D}} \cdot \sqrt{1 + \frac{\Lambda^2}{4\pi^2}} \qquad [1]$$

Da das logarithmische Dekrement der Dämpfung Λ in der Regel nennenswert kleiner als 2π ist, kann der Korrektionsfaktor

$$\sqrt{1 + \frac{\Lambda^2}{4\pi^2}}$$

fast immer vernachlässigt werden. Für ein Amplitudenverhältnis zweier aufeinanderfolgender Schwingungen von 10:1 hat der Korrekturfaktor

$$\sqrt{1+\frac{\Lambda^2}{4\pi^2}}$$

den Wert 1,063; für 100:1 erst 1,236. Meßergebnisse, die wir später diskutieren, beweisen, in wie weiten Grenzen seine Vernachlässigung tatsächlich zulässig ist. Ersetzen wir in dem so vereinfachten Ausdruck [1] für die Schwingungsdauer das Direktionsmoment durch $\frac{G \cdot N}{l}$ und $1/T$ durch die Schwingungsfrequenz ν, so ergibt sich als Beziehung zwischen Torsionsmodul und Schwingungsfrequenz

$$G = 4\pi^2 \cdot \frac{l \cdot M}{N} \nu^2 . \qquad [2]$$

Der Torsionsmodul läßt sich so leicht aus der gemessenen Schwingungsfrequenz und den bekannten geometrischen Dimensionen der Probe und dem ebenfalls leicht zu ermittelnden Trägheitsmoment der Scheibe bestimmen. Ebenso einfach ist die Dämpfung als das Verhältnis zweier aufeinanderfolgender Schwingungsamplituden zu messen. In den Ergebnissen haben wir stets das logarithmische Dekrement Λ aufgetragen.

Messung von G und Λ an einheitlichen Stoffen in Abhängigkeit von der Temperatur

Unsere ersten Versuche (6a—6c) wurden alle mit der gleichen Schwungscheibe durchgeführt. In einer früheren Arbeit (6a) wurden ausführlich die Zusammenhänge zwischen G-Modul, Relaxationszeiten und Viskosität betrachtet und auf die starke Temperaturabhängigkeit der Relaxationszeiten hingewiesen. In vereinfachender Form wurden die Meßmöglichkeiten auf zwei Extremfälle zurückgeführt, und zwar auf

1. Variation der Relaxationszeiten durch Temperaturänderung bei festgehaltener Versuchszeit (konstanter Frequenz) und
2. Variation der Versuchszeit durch Frequenzänderung bei festgehaltenen Relaxationszeiten (konstanter Temperatur).

In Wirklichkeit ist bei freien Schwingungen der Fall 1 nicht ohne weiteres realisierbar, da nach Gl. [2] auch bei konstanten Probeabmessungen und gleichem Trägheitsmoment mit jeder Änderung von G auch eine solche von ν und damit auch der Versuchszeit verbunden ist. Die Änderung der Relaxationszeiten mit der Temperatur t ist jedoch eine größenordnungsmäßig stärkere, als die durch diese Temperaturabhängigkeit von G bedingte Versuchszeit- bzw. Frequenzänderung. Außerdem hat sie den umgekehrten Gang mit t, so daß bei Temperaturänderung in Richtung auf das „Dispersionsgebiet" zu Relaxationszeit und Versuchszeit „entgegenlaufen".

Abb.2 zeigt die Aufzeichnung der Schwingungen für verschiedene Temperaturen bei einem vernetzten Polyesterharz, wie sie auf dem Registrierstreifen festgehalten wurden. Schon aus diesen Kurven sieht man, daß Schwingungsfrequenz und Dämpfung bei verschiedenen Temperaturen sehr verschiedene Werte besitzen und keineswegs einen gleichmäßigen Gang mit der Temperatur zeigen. (Bei Temperaturen von + 65° und unterhalb war die Geschwindigkeit des

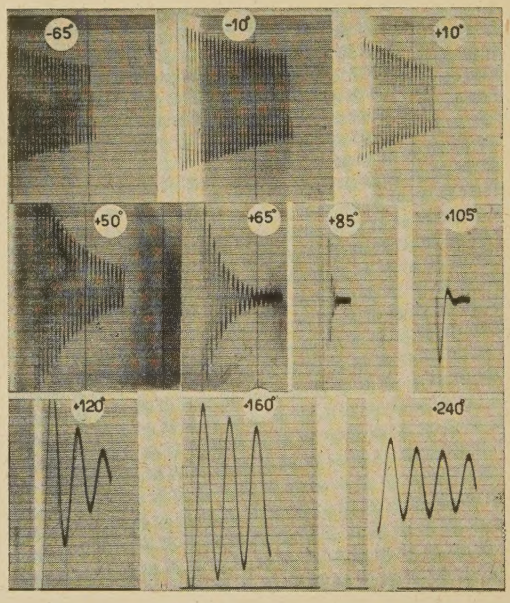


Abb. 2 Registrierkurven der Torsionsschwingungen für verschiedene Temperaturen bei einem vernetzten Polyesterharz
(Die Geschwindigkeit des Registrierstreifens ist bis + 65° das 2,5fache jener oberhalb + 65°.)

Filmstreifens die $2^1/_2$fache derjenigen bei den höheren Temperaturen.) Das Ergebnis der Auswertung dieser Schwingungskurven zeigt Abb. 3. Als Funktion der Temperatur ist der Torsionsmodul G in logarithmischem Maßstab und die Dämpfung Λ als logarithmisches Dekrement aufgetragen. Abb. 3 zeigt deutlich, daß das gesamte aufgezeichnete Temperaturgebiet in drei Bereiche zer-

fällt. In zwei Bereichen, nämlich demjenigen unter etwa + 50° und demjenigen oberhalb etwa + 140°, zeigen Dämpfung und G-Modul nur eine schwache Temperaturabhängigkeit. Der dritte Bereich zwischen + 50° und + 140° ist durch ein scharfes Dämpfungsmaximum bei etwa + 105° und durch einen starken Abfall des G-Moduls vom oberen auf das untere Niveau charakterisiert.

gungsdauer vorgegebenen Versuchszeit, die plastischen Reaktionen werden merklich. Der Torsionsmodul, der bei + 50° noch einen Wert von $1{,}25 \cdot 10^{10}$ dyn/cm² besitzt, sinkt sehr rasch ab, um nach Durchlaufen dieses sog. „Dispersionsgebietes" etwa bei + 130° in den größenordnungsmäßig niedriger liegenden Kurvenzug einzubiegen. Bei + 130° wurde $G = 5{,}5 \cdot 10^7$ dyn/cm² gemessen, wobei hier der eingangs erwähnte

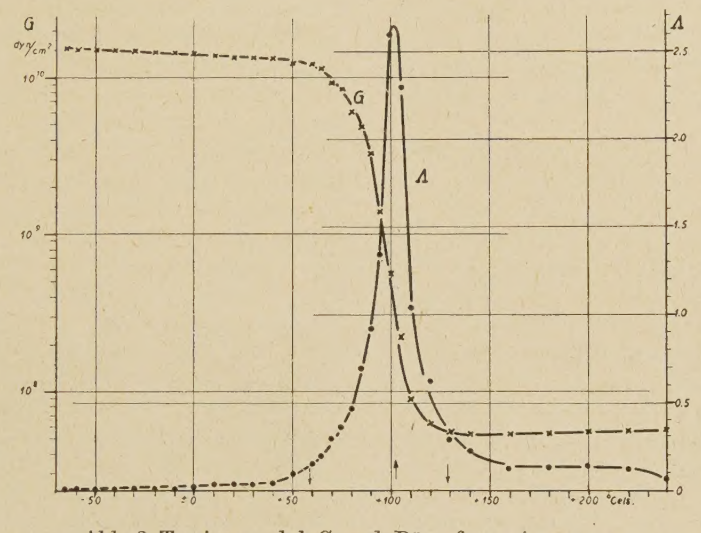


Abb. 3 Torsionsmodul G und Dämpfung Λ von vernetztem Polyesterharz als Funktion der Temperatur (Frequenz im Dämpfungsmaximum 1,6 Hz)

Unterhalb + 50° besitzt der G-Modul einen hohen Wert, der in diesem Bereich mit fallender Temperatur langsam und gleichmäßig ansteigt (bei + 50° ist $G = 1{,}25 \cdot 10^{10}$ dyn/cm², bei − 50° $G = 1{,}48 \cdot 10^{10}$ dyn/cm²). In diesem Temperaturbereich ist die Substanz eingefroren, der Torsionsmodul liegt in der Größenordnung der bei festen Körpern üblichen Werte. Die molekularen Mechanismen, die den Zusammenhalt der Substanz in diesem Gebiet bewirken, sind wie bei anderen festen Körpern „potentieller" Natur. F. H. Müller bezeichnet die Elastizität in diesem Zustand als „Energieelastizität". Die charakteristischen Relaxationszeiten des Materials sind in diesem Temperaturbereich groß gegenüber der Schwingungsdauer, die Schwingung daher nur wenig gedämpft.

Bei weiterer Erhöhung der Temperatur über + 60° hinaus beginnt der Stoff „aufzutauen", d. h. die für diesen Vorgang charakteristischen Relaxationszeiten des Materials nähern sich der durch die Schwin-

kleine Betrag, der nicht von der Elastizität herrührt, sondern auf der Schwerkraft beruht, noch zu eliminieren wäre.

Der Erweichungsbereich erstreckt sich etwa von + 50° bis + 130° oder + 140°. Er ist durch die Lage des Dämpfungsmaximums und durch dessen Halbwertsbreite charakterisiert.

Im dritten Bereich oberhalb ca. + 140°, in dem Dämpfung und G-Modul wiederum auf einem sich mit der Temperatur nur wenig ändernden Niveau liegen, sind die Werte des Torsionsmoduls um mehr als zwei Zehnerpotenzen niedriger als im eingefrorenen Bereich. Die Dämpfung beträgt etwa das 4fache des Wertes bei 0 Grad. Die Existenz eines nahezu konstanten elastischen Niveaus deutet auch in diesem Bereich auf das Vorhandensein wohldefinierter molekularer Zusammenhaltsmechanismen hin, die aber, wie aus der Größe von G und Λ hervorgeht, einen andersartigen, wesentlich loseren und größere Molekularbewegungen erlaubenden

Zusammenhalt charakterisieren. Es ist dies der Bereich des gummielastischen Verhaltens (oder nach F. H. Müller der Entropie-Elastizität).

Das „Dispersionsgebiet" wird also von zwei Zustandsgebieten begrenzt, in denen das elastische Verhalten seiner molekularen Ursache nach grundverschieden ist: Das Gebiet der „Energieelastizität" mit „potentiellen" und jenes der „Gummielastizität" mit Entropie-Mechanismen (7).

Es ist für derartige vernetzte Stoffe charakteristisch, daß sie einen wohldefinierten und über ein großes Temperaturintervall ausgedehnten gummielastischen Bereich aufweisen.

Abb. 4 gibt das Meßergebnis an Polyvinylchlorid wieder. Hier liegt das Erweichungsgebiet zwischen etwa + 80° und + 110°, das Dämpfungsmaximum bei + 93°, und der gummielastische Bereich erstreckt sich von etwa + 100° bis über + 160° hinaus. Es ist interessant, daß die Dämpfung nach Überschreiten ihres Maximums mit weiterer Temperaturerhöhung auf einen Minimalwert sinkt und dann erneut ansteigt. Oberhalb + 160° tritt eine weitere Zustandsänderung ein, die Substanz verliert hier endgültig ihren Zusammenhalt und schmilzt. Es ist charakteristisch, daß bei solchen linearen Hochpolymeren, bei denen keine hauptvalenzmäßigen Vernetzungen vorhanden sind, sonder Dipolkräfte eine assoziative Vernetzung im gummielastischen Bereich bewirken, der Modul und auch die Dämpfung in diesem Bereich stärker variieren. Der rein gummielastische Temperaturbereich ist hierbei naturgemäß weniger ausgedehnt. Schon von ca. + 140° an beginnt das untersuchte PVC unter den gegebenen Bedingungen bereits merklich zu fließen.

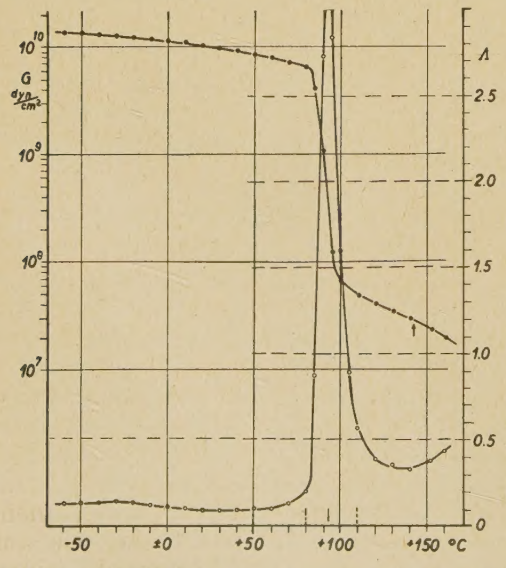


Abb. 4 Torsionsmodul G und Dämpfung Λ von Polyvinylchlorid als Funktion der Temperatur. (Frequenz im Dämpfungsmaximum 1,3 Hz)

Mit der Auflösung des gummielastischen Zusammenhaltsmechanismus ist oft nicht nur ein echter Fließ- und Schmelzvorgang, sondern häufig auch eine jeweils vom Material abhängige chemische Veränderung verbunden, die teilweise auch zu einer Verhärtung führen kann.

Bei Polyvinylchlorid tritt noch ein zweites Dämpfungsmaximum auf, das, wenn auch schwach, immer wieder gefunden wurde. Es liegt bei den von uns benutzten Frequenzen (8,2 Hz) bei ca. − 30°. Der eine von uns hatte bereits früher (6a) über die Existenz eines solchen zweiten Maximums bei Methacrylsäuremethylester berichtet. Fuoss (8) hat dielektrisch bei 60 Hz an PVC ein entsprechendes zweites Maximum des tg δ gefunden. Das Auftreten des zweiten Maximums bedeutet, daß bei der entsprechenden Temperatur bei der zugehörigen Frequenz eine charakteristische Relaxationszeit vorhanden ist und oberhalb dieser Temperatur bestimmte Zusammenhaltsmechanismen nicht mehr wirksam sind.

Messungen an weichgemachten Substanzen

Es wurden bereits in den unter 6a und 6c zitierten Arbeiten Messungen über weichgemachte Systeme veröffentlicht. Es soll hier auf diese Messungen nochmals kurz eingegangen werden.

Aus Abb. 10 und 11 der Arbeit (6a) (PVC/Diäthylhexylphthalat) ist neben der bekannten Verschiebung des Erweichungsbereiches nach tieferen Temperaturen mit wachsender Weichmachermenge deutlich zu sehen, daß die Dämpfungsmaxima bis zu einem bestimmten Mischungsverhältnis niederer und breiter werden. Dies entspricht einem Flacherwerden und einem sich über einen größeren Temperaturbereich erstreckenden Abfall des G-Moduls (9). Bei noch stärkerer Weichmachung wird das Maximum wieder höher und schließlich auch schmäler. Aus der Abb. 13 der Arbeit (6a) ergibt sich, daß bei dieser Messung keineswegs das Maximum der Halbwertsbreite exakt mit dem Minimum der Höhe des Dämpfungsmaximums zusammenfällt. Bei genauer Betrachtung der Dämpfungskur-

ven sieht man, daß sie insbesondere in dem Teil, in dem sie niederer und breiter sind, nicht symmetrisch verlaufen; vielmehr ist der Abfall vom Maximum nach niederen Temperaturen zu meist flacher als der Abfall nach höheren Temperaturen. Besonders deutlich ist diese Erscheinung bei Abb. 15 und 16 (Polystyrol/Diäthylhexylphthalat) (6 a), wobei sich aus den Kurven der Massen mit höherem Weichmachergehalt eindeutig ergibt, daß bei tieferen Temperaturen ein zweites niedereres Dämpfungsmaximum vorhanden ist. Auch bei Abb. 10 und 11 (6a) bewirkt ein solches zweites Maximum den flacheren Kurvenverlauf. Dies wird auch deutlich an den G-Modul-Kurven, die verschiedene Steigung innerhalb ihres Abfalls zeigen. Aus den Abb. 12, 17 und 18 (6 a) hinwiederum geht hervor, daß die Temperatur des Dämpfungsmaximums, in Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis aufgetragen, bei niedrigerem Weichmachergehalt recht gut auf einer Geraden liegt und erst bei höherem Weichmachergehalt (Gewichtsverhältnis) von dieser Geraden nach geringeren Temperaturerniedrigungen hin abweicht. Es fällt auch hier der Beginn der Abweichung von der Geraden nicht exakt mit dem niedrigsten oder dem breitesten Dämpfungsmaximum zusammen*).

Diese Erscheinungen klären sich im wesentlichen auf, wenn wir einige neuere Messungen betrachten, die in den Abb. 5—10 dieser Arbeit wiedergegeben sind. Abb. 5 und 6 geben das Resultat von Messungen an mit Dibutylphthalat weichgemachtem PVC. Die Dämpfungskurven der Abb. 6 sind verhältnismäßig symmetrisch und zeigen kaum eine Andeutung eines zweiten Maximums, abgesehen von den schwach weichgemachten Massen. Aus Abb. 5 ist klar zu ersehen, wie der G-Modul-Abfall mit zunehmendem Weichmachergehalt sich zunächst von 10 nach 20 und 30% Weichmacher hin immer stärker verflacht, während die Steilheit dann bei den größeren Weichmachergehalten in ein flaches Minimum verläuft. Es ist auffällig, daß in Abb. 9

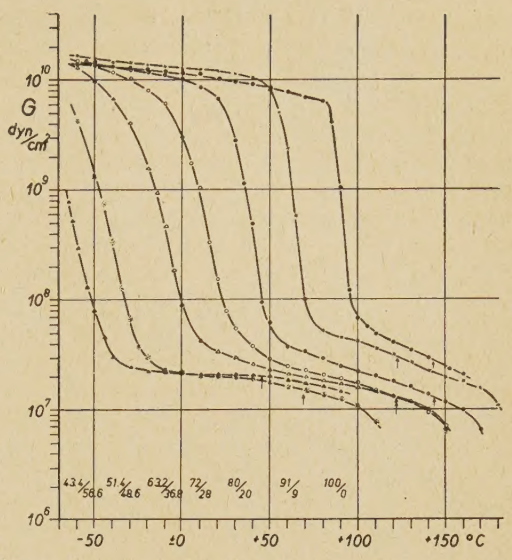


Abb. 5 Torsionsmodul G einer Reihe von mit verschiedener Menge Dibutylphthalat weichgemachtem Polyvinylchlorid als Funktion der Temperatur

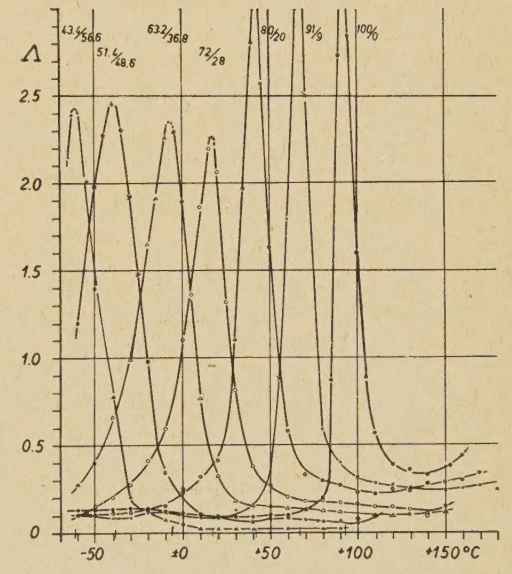


Abb. 6 Dämpfung Λ einer Reihe von mit verschiedener Menge Dibutylphthalat weichgemachtem Polyvinylchlorid als Funktion der Temperatur

in der analog zur Abb. 12 der zitierten früheren Arbeit (6 a) die Temperaturlage des Dämpfungsmaximums in Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis aufgetragen ist, gerade für Dibutylphthalat alle Punkte sehr gut auf einer Geraden liegen, und sich noch keine Abweichung nach geringeren Temperaturverschiebungen hin ergibt.

Anders liegen die Verhältnisse bei Abb. 7 und 8, in denen Messungen am System PVC/Diäthylhexylsuccinat aufgezeichnet

*) F. H. Müller hat in der unter 9 zitierten Arbeit an Polystyrol/Butylphthalat eine größere Temperaturdifferenz zwischen den E-Modulschleifen bei höherem Weichmachergehalt gegenüber denjenigen bei geringem Weichmachergehalt festgestellt. Ein solches Verhalten würde ein Abweichen der Temperatur-Mischungsverhältniskurve von der Geraden nach der anderen Seite, also nach größeren Temperaturerniedrigungen hin entsprechen. Wir haben bei keinem der zahlreichen von uns gemessenen Weichmachersysteme ein solches Verhalten feststellen können.

sind. Hier zeigt das Mischungsverhältnis 60/40 in der G-Modulkurve den flachsten Verlauf und die entsprechende Dämpfungskurve ist deutlich die niedrigste und breiteste. Mit steigendem Weichmachergehalt werden von diesem Mischungsverhältnis an die G-Modulkurven steiler und die Dämpfungsmaxima höher und schmäler. Trotz des Wiederansteigens liegt noch der Punkt für das Dämpfungsmaximum ($\approx$ 52/48 in Abb. 9) auf der Geraden. Man bemerkt jedoch dort, daß die Werte für 70/30 und 80/20 sich nicht sehr gut der Geraden einfügen, sondern bei zu hohen Temperaturen liegen. Betrachtet man diese Kurven in Abb. 8, so zeigen sie deutlich in ihrem Abfall gegen niedere Temperaturen zu Andeutungen eines diesen Abfall verflachenden zweiten Maximums. Dieses Maximum

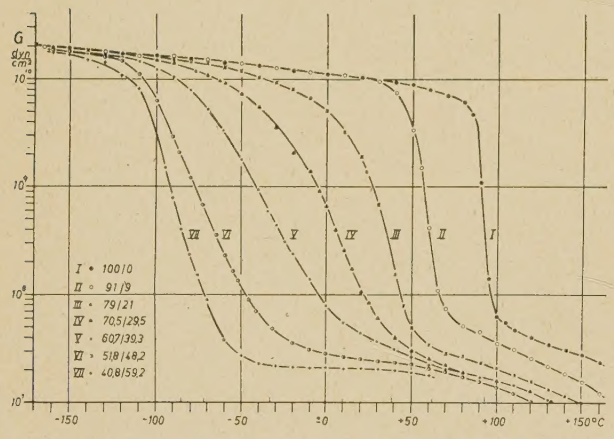


Abb. 7 Torsionsmodul G einer Reihe von mit verschiedener Menge Diäthylhexylsuccinat weichgemachtem Polyvinylchlorid als Funktion der Temperatur

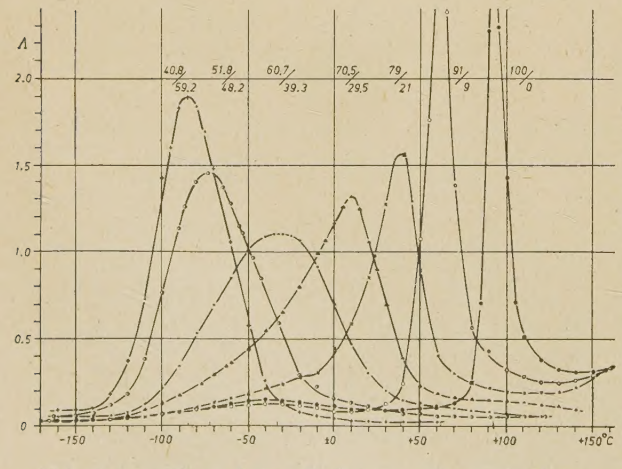


Abb. 8 Dämpfung Λ einer Reihe von mit verschiedener Menge Diäthylhexylsuccinat weichgemachtem Polyvinylchlorid als Funktion der Temperatur

wirkt offensichtlich auf die Temperaturlage des Hauptmaximums zurück und drückt es nach höheren Temperaturen. Auch bei der Kurve für reines PVC und für das Mischungsverhältnis 91/9 ist deutlich ein zweites Maximum zu sehen, das jedoch vom Hauptmaximum getrennt ist und einen verhältnismäßig großen Abstand hat. Die Kurven für 60/40, 52/48 und 40/60 verlaufen außerordentlich symmetrisch. Wir haben von diesem System mehrere Messungen durchgeführt. Eine erste Messung unmittelbar nach Herstellung der Weichmassen zeigte eine andere, bei höheren Temperaturen befindliche Lage der Hauptdämpfungsmaxima. Die Maxima selbst waren schmäler und zeigten in ihrem Abfall nach tieferen Temperaturen zu ebenfalls die Andeutung eines zweiten Dämpfungsmaximums. Erst nach längerer Lagerzeit bei + 20° wurden die in Abb. 7 und 8 aufgezeichneten Ergebnisse erhalten. Ein Beispiel hierfür gibt Abb. 10. Hier ist sowohl der G-Modul-Abfall, wie auch das Dämpfungsmaximum für das Mischungsverhältnis 40/60 aufgezeichnet, einmal 20 Tage nach Herstellung der Proben und einmal 55 Tage darnach. Das Material war bei + 20° gelagert, also bei einer erheblich über dem Erweichungsbereich liegenden Temperatur.

Offensichtlich war bei diesen Substanzen zunächst bei der Herstellung und kurze Zeit darnach der Weichmacher in zwei verschiedenen Anteilen vorhanden, wovon der eine in geringeren Mengen mit PVC solvatisiert war, während der andere, der das bei tieferen Temperaturen liegende zweite Maximum ergab, in größerer Menge an PVC gebunden war. Der Hauptanteil der Massen war der weichmacherärmere und er ergab somit das höhere Maximum. Dieser Punkt liegt natürlich ebenso wie die Punkte für 70/30 und 79/21 nicht genau auf der entsprechenden Geraden in Abb. 9, da er ja einem geringeren Teilweichmachergehalt entspricht als dem mittleren Gehalt der Gesamtsubstanz, über dem er aufgetragen ist. Wir vermuten, daß diese Erscheinung mit dem Vorhandensein von im wesentlichen zwei im Molekül getrennt voneinander liegenden Dipolen zusammenhängt.

Nachdem das Material durch seine Lagerung bei einer erheblich über dem Erweichungsbereich liegenden Temperatur Gelegenheit hatte, daß der Weichmacher einheitlich durchdiffundieren konnte, änderte die Kurve ihren Charakter: Die bei-

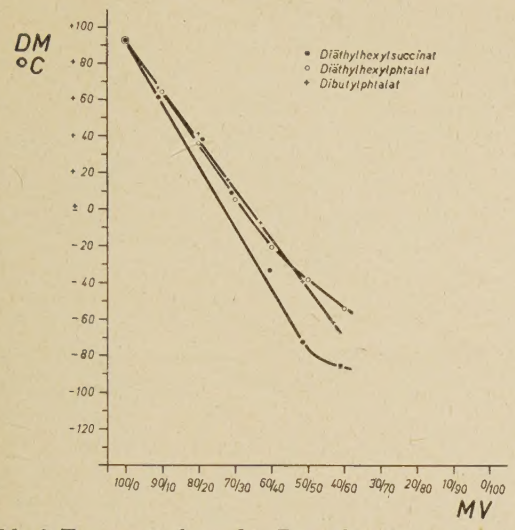


Abb. 9 Temperaturlage des Dämpfungsmaximums in Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis für PVC mit verschiedenen Weichmachern

den Maxima wanderten aufeinander zu und das entstehende neue Maximum wurde breiter und symmetrischer als die vorher gemessenen ersten weichmacherärmeren Maxima. Diese Maxima liegen nun in bezug auf ihren Weichmachergehalt wieder richtig auf der Temperaturlagen-Mischungsverhältniskurve. Auch die G-Modulkurven zeigen ein analoges Verhalten, das ohne weiteres aus Abb. 10 zu ersehen ist. Die Temperung der den Mischungsverhältnissen 70/30 und 79/21 entsprechenden Substanzen bereitet natürlich größere experimentelle Schwierigkeiten, da eine Temperaturerhöhung dort nicht nur zum Ausgleich der

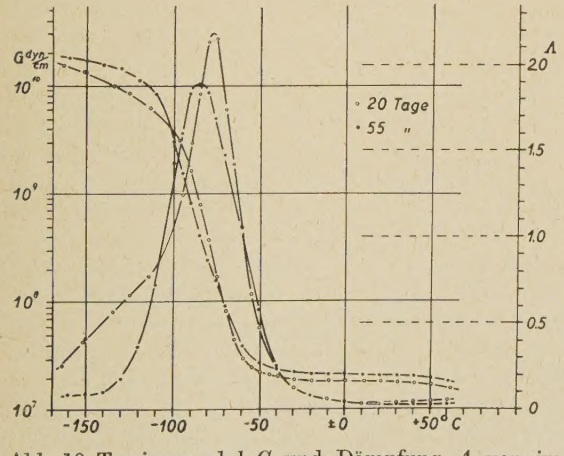


Abb. 10 Torsionsmodul G und Dämpfung Λ von im Verhältnis 40/60 mit Diäthylhexylsukzinat weichgemachtem Polyvinylchlorid als Funktion der Temperatur nach Alterung von 20 bzw. 55 Tagen bei 20° C. (Frequenz im Dämpfungsmaximum ca. 1 Hz)

verschiedenen weichmacherhaltigen Substanzteile, sondern auch zu einer Verflüchtigung oder auch Zerstörung eines Teiles des Weichmachers Veranlassung geben kann. Versuche hierzu sind im Gange.

Abb. 11 bis 14 geben die Ergebnisse am System Nitrozellulose/Dibutylphthalat wieder.

Bereits bei einer Betrachtung von Abb. 12, die die Temperaturabhängigkeit des Torsionsmoduls bei verschiedenem Weichmachergehalt zeigt, sehen wir, daß der gummielastische Bereich bei diesen Substanzen wesentlich labiler und in der Hauptsache nur bei den Weichmachergehalten von 30 Gewichtsprozent und weniger gut erfaßbar ist. Die Filme fließen bei höheren Temperaturen stärker als die entsprechenden Polyvinylchloridproben. Auffallend bei den Nitrozellulose-Messungen ist die besonders starke Ausprägung des 2. Maximums bei niederen Temperaturen. Bei der reinen Nitrozellulose ist dieses Maximum ebenfalls verhältnismäßig schwach. Es steigt mit zunehmendem Weichmachergehalt in stärkerem Maße an, als dies beim Hauptmaximum der Fall ist. Dabei verschiebt es sich weniger nach tieferen Temperaturen, als dies das Hauptmaximum tut, und bei einem Weichmachergehalt von 60 Gewichtsprozent haben sich die beiden Maxima schon beinahe zu einem einzigen vereinigt. Man bemerkt hier das Hauptmaximum lediglich noch in dem unregelmäßigen Abfall des zweiten Maximums nach höheren Temperaturen hin. Das Hauptmaximum der reinen und der wenig weichgemachten Nitrozellulosemassen ist verhältnismäßig breit und niedrig und wird bis zu mittleren Weichmacheranteilen (bis zu 50:50) zunächst höher. Es unterscheidet sich also in nicht unerheblichem Maße von dem der im wesentlichen amorphen Polymerisate Polyvinylchlorid, Polystyrol und der verschiedenen Acrylester (vergl. die unter 9a zitierte Arbeit). Aus Abb. 11, in der eine Messung wiedergegeben ist, bei der das Produkt 70/30 bei fallender und steigender Temperatur gemessen ist, zeigt sich, daß die Höhe und Breite des Hauptmaximums stark von der Vorgeschichte (in diesem Falle Temperaturbehandlung) abhängig ist. Auch ergab sich bei der Herstellung der Filme aus Lösungen eine starke Abhängigkeit von dem angewandten Lösungsmittel, selbst wenn dieses mit den bestmöglichen Methoden wieder entfernt worden war.

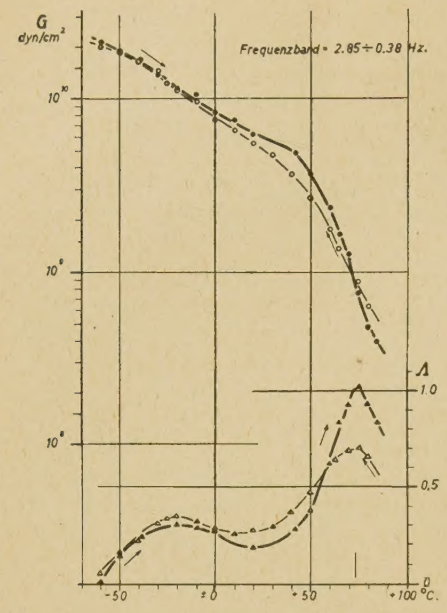


Abb. 11 Torsionsmodul G und Dämpfung Λ einer im Verhältnis 70/30 mit Dibutylphthalat weichgemachten Nitrozellulose als Funktion der Temperatur (Frequenz im Dämpfungsmaximum II 2,1 Hz; I 0,57 Hz)

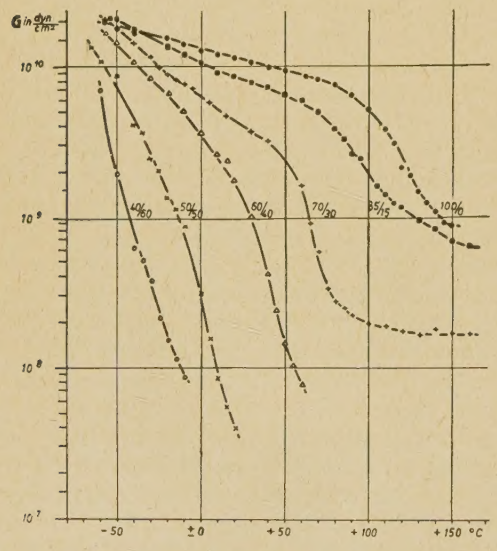


Abb. 12 Torsionsmodul G einer Reihe von mit verschiedener Menge Dibutylphthalat weichgemachter Nitrozellulose als Funktion der Temperatur

Es sind Untersuchungen darüber im Gange, inwieweit diese Erscheinungen mit der Kristallisationsfähigkeit der Nitrozellulose in Zusammenhang stehen. Nach den bisherigen Ergebnissen dieser Untersuchungen scheint das II. Maximum dieses Systems Nitrozellulose / Dibutylphthalat bestimmten amorphen Bezirken zuzuordnen zu sein, die mit steigender Weichmachung

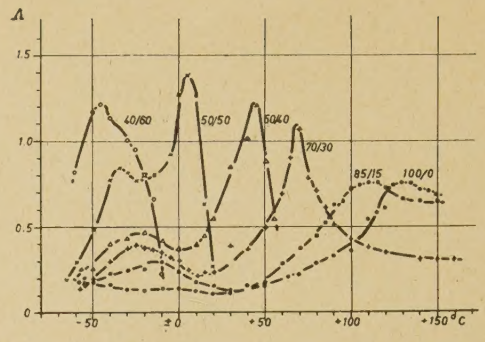


Abb. 13 Dämpfung Λ einer Reihe von mit verschiedener Menge Dibutylphthalat weichgemachter Nitrozellulose als Funktion der Temperatur

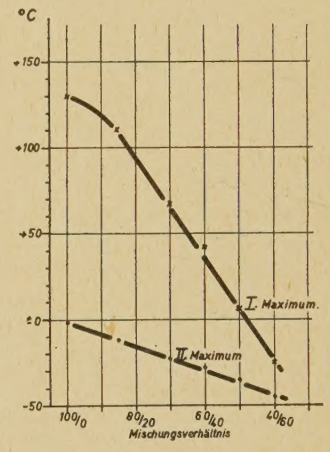


Abb. 14 Temperaturlage der Dämpfungsmaxima über dem Mischungsverhältnis Nitrozellulose/Dibutylphthalat

einen immer größeren Anteil der Substanz umfassen. Für die exakte Deutung des I. Maximums und seiner Veränderungen liegen noch keine ausreichenden Ergebnisse vor.

Bezüglich des Stärkerwerdens des zweiten Maximums mit wachsender Weichmachermenge und bezüglich der Temperaturlagen der beiden Maxima zeigt auch das System Polystyrol/Diäthylhexylphthalat gemäß Abb. 16 der früheren Arbeit (6a) zwar etwas schwächer ausgeprägt ein ähnliches Verhalten wie Nitrozellulose/Dibutylphthalat (vgl. auch Abb. 25).

Auffallend sind auch in diesem Zusammenhang die engen Berührungspunkte zwischen mechanischen und dielektrischen Messungen (10). So hat u. a. Würstlin (11a) (Abb. 1) Messungen des tg δ in Abhängigkeit von Mischungsverhältnis und Temperatur an Polyvinylchlorid/Trikresylphosphat bei 10^7 Hz und in einer weiteren Arbeit (11b) (Abb. 7) solche an Polyvinylacetat/Benzylbenzoat bei $2 \cdot 10^6$ Hz veröffentlicht. In beiden Fällen verschieben

sich die Maxima des Verlustwinkels mit steigendem Gehalt an Weichmacher nach niederer Temperatur und werden niedriger und breiter. Von einem bestimmten Mischungsverhältnis an tritt ein zweites Maximum auf, das mit steigendem Weichmachergehalt immer höher und schmäler wird, und das Würstlin in beiden Fällen mit dem Auftreten nicht solvatisiert gebundenen Weichmachers erklärt.

In beiden Fällen war auch die Temperatur des Verlustwinkel-Maximums in Abhängigkeit vom gewichtsmäßigen Mischungsverhältnis aufgetragen worden (Abbildung 2 bzw. Abb. 8 der zitierten Arbeiten) und gab für geringere Weichmacherkonzentrationen eine Gerade, die von der 100%igen Festsubstanz aus etwa in Richtung auf den Einfrierpunkt des 100%igen Quellmittels verlief. Es traten Abweichungen der Lage des ersten Maximums von der Geraden auf, sobald das zweite Maximum merklich wurde. Das zweite Maximum selbst liegt auf einer anderen, bei tieferen Temperaturen verlaufenden Kurve.

Dies bedeutet offensichtlich, daß in der durch das erste Maximum charakterisierten Mischung weniger Weichmacher enthalten ist, als die Abszisse angibt. Der fehlende Teil wird durch das 2. Maximum erfaßt und in diesen Fällen von Würstlin als nicht solvatisierter Weichmacher interpretiert. Wir sind uns mit Würstlin darin einig, daß der Weichmacher nicht völlig frei, d. h. unbeeinflußt von seiner Umgebung ist, da ja sonst das Maximum sich nicht mehr mit dem Mischungsverhältnis verschieben würde. Die von mehreren Autoren gezogene Schlußfolgerung, daß schon allein diese Abweichung allgemein und notwendigerweise mit dem Auftreten freien Weichmachers gleichzusetzen sei, ist zu weitgehend. Sie gilt nur für spezielle Fälle.

Es besteht zu den Messungen von Würstlin eine gewisse Analogie zwischen den in unseren oben beschriebenen mechanischen Messungen gefundenen beiden bei verschiedenen Temperaturen liegenden Maxima der gleichen Substanzen. Wenn auch bei unseren Messungen (die ja starkfließende Substanzen nicht erfassen können) das bei niederen Temperaturen liegende Maximum nicht als freier Weichmacher gedeutet werden kann, sondern die beiden Maxima augenscheinlich zwei verschiedenen Mischungsverhältnissen Festsubstanz/Weichmacher in der gleichen Probe entsprechen. Es kann hierbei einerseits eine verschiedenartige Bindung des Weichmachers an die Festsubstanz, andererseits auch ein verschiedener Zustand der Festsubstanz die Ursache sein.

Interessant ist ferner, daß, wie wir bereits oben erwähnten, in den beiden von Würstlin untersuchten Fällen die Kurven, welche die Temperatur des Dämpfungsmaximums in Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis wiedergeben, für geringeren Weichmacheranteil im wesentlichen nach dem Einfrierpunkt des reinen Weichmachers zugerichtet verlaufen. Dies ist bei unseren Messungen auch ungefähr in Abbildung 14 bei dem zweiten Nitrozellulose/Dibutylphthalat-Maximum der Fall. Die Kurven in Abb. 9 verlaufen jedoch nicht unwesentlich steiler. Es besteht hier ein gewisser Unterschied zu mechanischen Messungen von L. E. Nielsen und Mitarb. (3), die ebenfalls mechanisch mit Torsionsschwingungen nach einer etwas anderen Methode (1) das System Polyvinylchlorid/Dibutylphthalat gemessen haben, wobei die Ergebnisse zwar grundsätzlich übereinstimmen, die dort gefundene Temperaturlagenkurve des Dämpfungsmaximums in Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis jedoch etwas flacher verläuft als die unsrige. Wir haben uns jedoch bei unseren Messungen durch nachträgliche chemische Analyse der Proben von der Richtigkeit der von uns angegebenen Mischungsverhältnisse nochmals überzeugt. Es mag dahingestellt bleiben, ob das von Fuoss (8) an Mischungen Polyvinylchlorid-Diphenyl, zwischen 0 und 20% Weichmachergehalt mit Hilfe dielektrischer Messungen festgestellte Kleinerwerden des zweiten Maximums mit wachsendem Weichmachergehalt mit der hier bei stärkerer Weichmachung festgestellten gegenläufigen Erscheinung einen Zusammenhang besitzt. Jedenfalls stellen die nach diesen Messungen von Fuoss aufgezeichneten Temperaturlagenkurven weder für das Hauptmaximum noch für das zweite Maximum Geraden dar. Fuoss hat das Verdienst, dieses Arbeitsgebiet durch seine schönen dielektrischen Messungen erschlossen zu haben. (Weitere Literatur siehe in der unter 10 zitierten Arbeit.)

Messung von G-Modul und Dämpfung in Abhängigkeit von Temperatur und Frequenz

Bei den bisher beschriebenen Versuchen wurde nur die Temperatur variiert und damit änderten sich die Relaxationszeiten

der untersuchten Substanzen. Die Versuchszeit blieb nahezu in der gleichen Größenordnung und änderte sich nur im Rahmen der Abhängigkeit der Frequenz vom G-Modul bei der freien Schwingung. In diesem Abschnitt sollen nun Versuchsergebnisse besprochen werden, die an der gleichen Apparatur unter zusätzlicher willkürlicher Variation der Versuchszeit ermittelt wurden.

Die Versuche wurden in der Weise durchgeführt, daß an der gleichen Probe unter Verwendung von Schwungscheiben verschiedenen Trägheitsmomentes Schwingungsversuche angestellt wurden. Die Gewichte der Scheibe wurden hierbei gleich gehalten, um den Schwereeinfluß, der an besonderen Versuchen ermittelt wurde, konstant zu halten.

In Abb. 15 sehen wir das Ergebnis einer derartigen Meßreihe. Für ein mit 20% Diäthylhexylphthalat weichgemachtes Polyvinylchlorid ist der Torsionsmodul G als Funktion der Frequenz aufgetragen. Diese Frequenzvariation wurde hinwiederum bei einer Anzahl verschiedener Temperaturen zwischen $-60°$ und $+60°$ durchgeführt. Bei der gleichen Temperatur umfaßte der variierte Frequenzbereich etwa eine Dekade. Man stellt leicht fest, daß der G-Modul im zur Verfügung stehenden Frequenzbereich bei den tiefsten Temperaturen annähernd frequenzunabhängig ist. Dies besagt, daß hier keine der Relaxationszeiten des Materials in der Größenordnung unserer durch die Frequenzen vorgegebenen Versuchszeiten liegt, diese sind vielmehr wesentlich kleiner. Bei tiefen Temperaturen liegt das Dispersionsgebiet also bei sehr viel niedrigeren Frequenzen. Bei je höheren Temperaturen wir messen, um so mehr macht sich eine stärkere Abhängigkeit des G-Moduls von den hier gewählten Versuchszeiten bemerkbar. Wir durchschreiten zwischen $+35°$ und $+40°$ ein Gebiet mit stärkster Abhängigkeit, um bei noch höheren Temperaturen wieder eine geringere Neigung der Frequenzkurven festzustellen.

Nach Gl. [2] ist der Torsionsmodul unter Konstanthaltung aller übrigen Bedingungen (gleiches Trägheitsmoment M, gleiche Probe und damit gleiches N und l) dem Quadrat der Frequenz proportional. Die Gleichung kann somit als die jener Kurve, auf der die Meßpunkte für ein und dieselbe Schwungscheibe liegen, aufgefaßt werden.

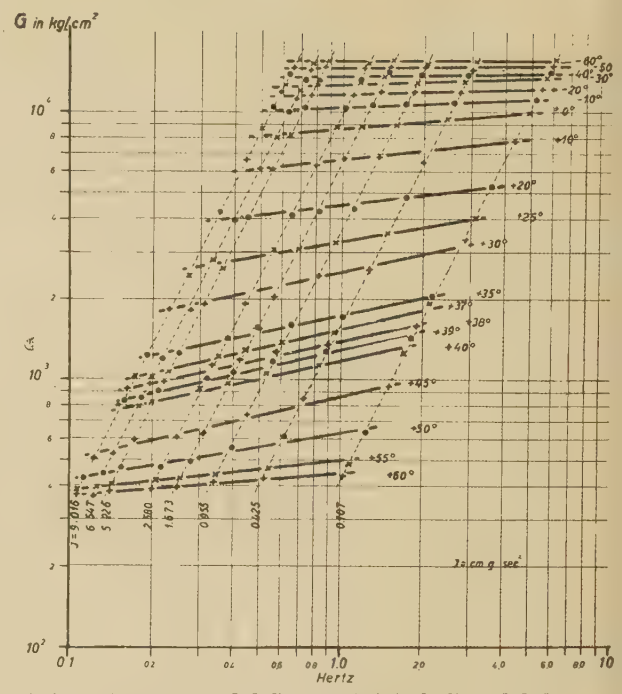


Abb. 15 Torsionsmodul G von mit Diäthylhexylphthalat weichgemachtem Polyvinylchlorid (80/20) als Funktion der Frequenz mit der Temperatur als Parameter

Man darf daher erwarten, daß alle mit dem gleichen Trägheitsmoment M gemessenen Werte von G in Abhängigkeit von ν bei doppelt logarithmischer Auftragung auf einer Geraden mit der Steigung 1:2 liegen. Wie aus Abb. 15 ersichtlich, ist dies auch tatsächlich der Fall. Alle Punkte, die bei verschiedener Temperatur gemessen sind, liegen auf den gestrichelten Geraden, die jeweils ein bestimmtes Trägheitsmoment und damit eine bestimmte Scheibe kennzeichnen.

Da nur die Prüfkörperdimensionen und die Trägheitsmomente der zur Verwendung kommenden Schwungscheiben bekannt sein müssen, kann man sich bereits vor der Messung eine Schar von Geraden aufzeichnen, auf denen unabhängig von der Temperatur die den gewählten Trägheitsmomenten entsprechenden Meßwerte liegen werden. Nur die absolute Lage der Werte längs der Geraden wird von dem Charakter des untersuchten Materials selbst und dessen Temperatur bestimmt.

Daß die Verbindungslinien der Punkte gleicher Temperatur in diesem Falle in Abb. 15 ebenfalls nahezu gerade Linien darstellen, ist nur ein mehr oder weniger zufälliges Ergebnis, das mit der immer noch verhältnismäßig geringen Variation

des Frequenzbereiches und mit dem verhältnismäßig milden Abfall von G im Dispersionsgebiet bei dieser Substanz in Zusammenhang steht.

Es ist klar, daß durch die Möglichkeit, die Lage der Meßpunkte auf den Schnittpunkt zweier Linien zu präzisieren, die Meßgenauigkeit bei solchen Versuchen erheblich gesteigert wird. Schließlich zeigen diese Messungen die Berechtigung bzw. die Grenzen, inwieweit auch in Gebieten größerer Dämpfung in der Gl. [1] für die Schwingungsdauer T der Korrektionsfaktor $\sqrt{1+\frac{\Lambda^2}{4\pi^2}}$ vernachlässigt werden darf.

Abb. 15 zeigt auch besonders augenfällig das Ausmaß der automatisch bei freien Schwingungen mit der Temperaturvariation verbundenen Frequenzänderung. Die Frequenzdispersion selbst erstreckt sich bekanntlich über viele Zehnerpotenzen. Bei einer bestimmten Temperatur wird bei diesen Messungen nur eine verhältnismäßig geringe Änderung, hier z. B. nur um ca. 1 Dekade vorgenommen. Durch eine Betrachtung des Ganges von G mit der Frequenz bei mehreren aufeinanderfolgenden Temperaturen erhält man jedoch in ganz grober Annäherung einen recht anschaulichen Überblick über den gesamten Frequenzgang. Aus diesem gibt, wie der obere Teil der schematischen Abb. 16 andeutet, Abb. 15 nur jeweils einen kurzen, durch ausgezogene Linien markierten Ausschnitt. Dieser verschiebt sich, je nach Temperatur,

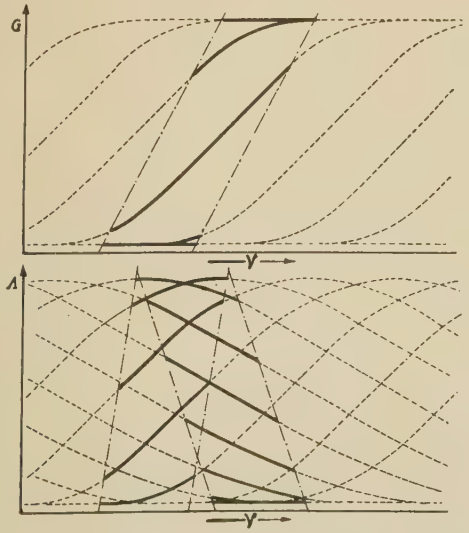


Abb. 16 Torsionsmodul G und Dämpfung Λ schematisch als Funktion der Frequenz für verschiedene Temperaturen als Parameter

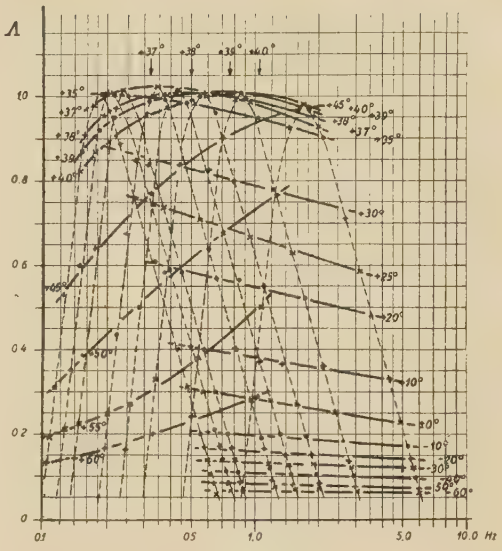


Abb. 17 Dämpfung Λ von mit Diäthylhexylphthalat (80/20) weichgemachtem Polyvinylchlorid als Funktion der Frequenz mit der Temperatur als Parameter

in seiner relativen Lage zum Dispersionsgebiet.

Abb. 17 zeigt die zugehörigen Dämpfungswerte als Funktion der Frequenz ebenfalls mit der Temperatur (zwischen $-60°$ und $+60°$) als Parameter. Es ergibt sich folgendes Bild:

Die Dämpfung ist bei tiefen Temperaturen sehr klein und praktisch frequenzunabhängig. Die Versuchszeit ist hier wesentlich kleiner als die Relaxationszeiten. Das Dispersionsgebiet liegt bei viel kleineren Frequenzen. Die Werte bei höheren Temperaturen liegen höher, und ihre Änderung mit den hier realisierten Versuchszeiten wird meßbar. Ab $+35°$ ist deutlich zu sehen, daß mit zunehmender Versuchszeit (also fallender Frequenz) diese die Größenordnung bestimmter Relaxationszeiten des Materials erreicht. Wir befinden uns zwischen $+35°$ und $+40°$ mitten in einem Dispersionsgebiet, wo unsere Schwingungsdämpfung maximale Werte durchläuft. Bei noch höherer Temperatur sind die Relaxationszeiten des Materials kleiner, während unsere Versuchszeiten bereits zu groß und die zur Verfügung stehenden Frequenzen zu klein sind, um auch bei diesen Temperaturen das Dämpfungsmaximum als Funktion der Frequenz erfassen zu können. Die z. B. bei $+60°$ gefundene Kurve deutet an, daß das Maximum der Dämpfung für diese Temperatur bereits bei wesentlich höheren Frequenzen liegt.

Abb. 17 entspricht also sinngemäß einem durch ausgezogene Linien markierten Ausschnitt aus dem unteren Teil der Abb. 16, in der der Gang von Λ mit ν in schematischer Form für verschiedene Temperaturen aufgezeichnet ist.

Die Werte für das logarithmische Dekrement der Dämpfung über dem Logarithmus der Frequenz aufgetragen liegen in Abb. 17 für das gleiche Trägheitsmoment auf Glockenkurven mit in weitem Bereich nahezu geraden Ästen. Die Neigung dieser Äste ist in den einzelnen Zustandsbereichen verschieden. Im Maximum selbst wechseln die Meßpunkte je nach Frequenzlage des Dämpfungsmaximums von dem einen auf den anderen Ast über. Dies erlaubt, das in der Regel wegen der großen Breite der Frequenzdispersion schwer zu bestimmende Maximum der Dämpfung sehr genau zu verfolgen.

In den Abb. 18 und 19 ist das schon in Abb. 15 und 17 aufgezeichnete Meßergebnis dreidimensional dargestellt. Diese beiden Darstellungen geben besonders eindrucksvoll den Zusammenhang zwischen Temperatur- und Zeitabhängigkeit des Torsionsmoduls und der Dämpfung wieder.

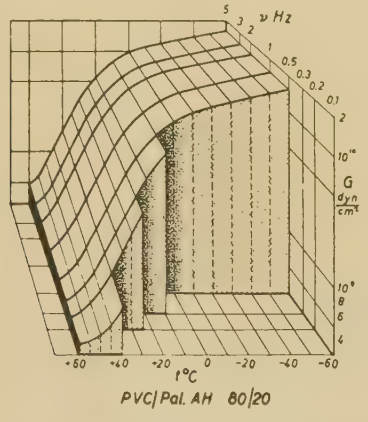


Abb. 18 Torsionsmodul G von mit Diäthylhexylphthalat weichgemachtem Polyvinylchlorid (80/20) als Funktion der Temperatur und Frequenz

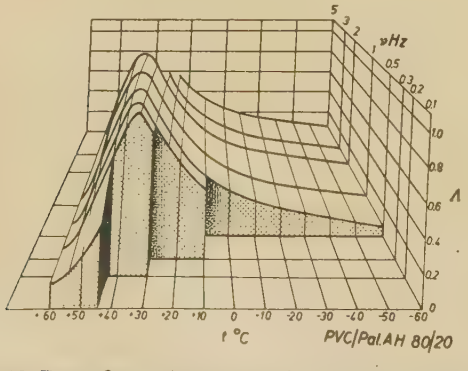


Abb. 19 Dämpfung Λ von mit Diäthylhexylphthalat weichgemachtem Polyvinylchlorid (80/20) als Funktion der Temperatur und Frequenz

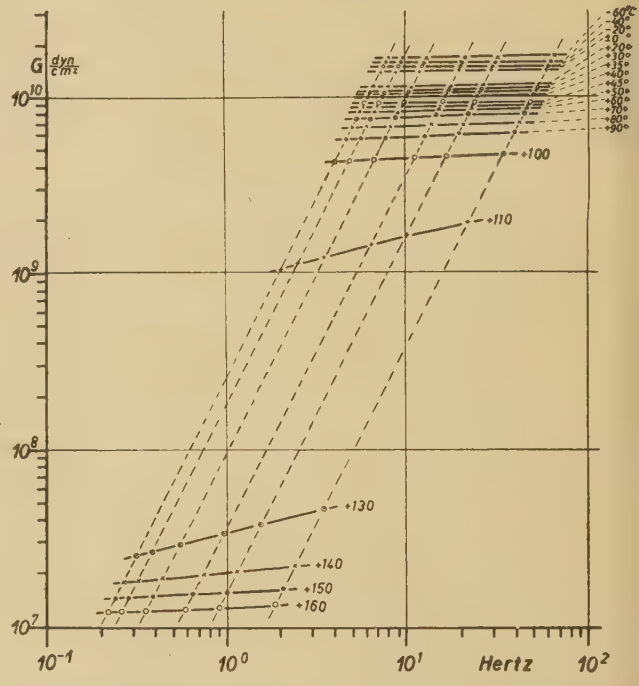


Abb. 20 Torsionsmodul G von Polymethacrylsäuremethylester als Funktion der Frequenz mit der Temperatur als Parameter

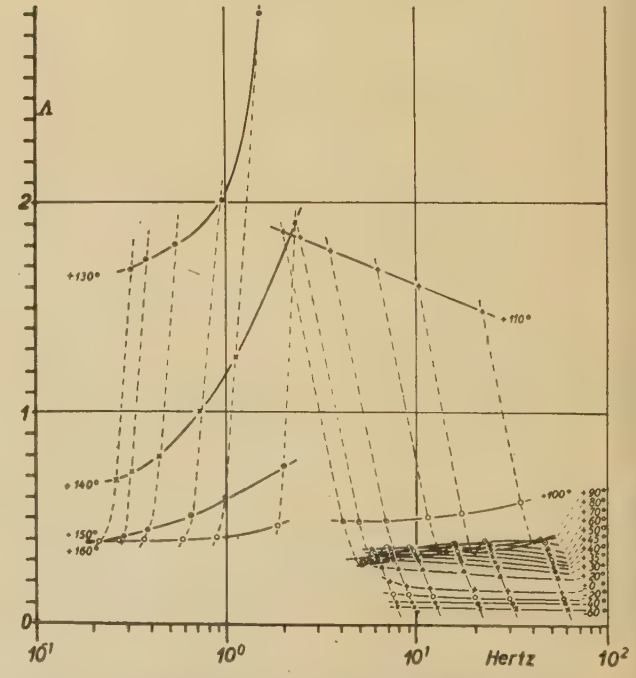


Abb. 21 Dämpfung Λ von Polymethacrylsäuremethylester als Funktion der Frequenz mit der Temperatur als Parameter

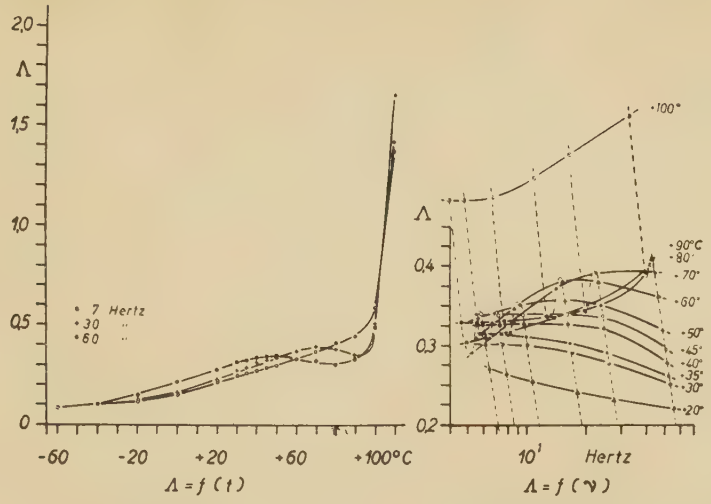


Abb. 22 Dämpfung Λ von Polymethacrylsäuremethylester im hochfrequenten Dispersionsgebiet bei niederen Temperaturen, links als Funktion der Temperatur, rechts als Funktion der Frequenz

Als weiteres Beispiel zeigen Abb. 20 und 21 das Meßergebnis an polymerem Methacrylsäuremethylester für einen Temperaturbereich von $-60°$ bis $+160°$ C.

Wie bereits an anderer Stelle mitgeteilt (6a) (Abb. 9), besitzt dieses Material zwei besonders deutlich ausgeprägte Dispersionsgebiete. Wie leicht an der Abb. 21 zu ersehen ist, liegt hier eine höherfrequente Dispersion bei tiefen Temperaturen und eine zweite bei niederen Frequenzen und hohen Temperaturen vor. In Abb. 22 sind links für verschiedene Frequenzen (7, 30 und 60 Hz) die Λ-Werte als Funktion der Temperatur aufgetragen. Der Zusammenhang zwischen Temperatur- und Zeitabhängigkeit der beiden Dispersionsgebiete ist besonders eindrucksvoll an Hand der dreidimensionalen Darstellung in Abb. 23 zu sehen. Das Maximum der Dämpfung der niederfrequenten Dispersion bei hohen Temperaturen wurde nicht ermittelt, da es in diesem Frequenzbereich sehr hoch ist. Es ist deutlich zu sehen, daß sich die höherfrequente Dispersion mit steigender Frequenz rascher nach höheren Temperaturen verlagert als die niederfrequente. Der Unterschied zwischen den beiden Dispersionsgebieten verwischt sich bei höheren Frequenzen immer mehr. Arbeitet man mit noch kleineren Versuchszeiten, so werden die zwei Zusammenhaltsmechanismen, die den beiden Dispersionen entsprechen, im etwa gleichen Temperaturbereich auftauen. Da Mead und Fuoss (12) ihre dielektrischen Untersuchungen an diesem Material bei 60 Hz durchführten, konnten sie dieses Maximum nicht feststellen. Es sei außerdem bemerkt, daß die dielektrische Messung niederfrequenter Maxima wegen überdeckender Leitfähigkeitseffekte häufig auf Schwierigkeiten stößt.

Ähnliche Verhältnisse herrschen offenbar auch bei dem mit Diäthylhexylphthalat weichgemachten Polystyrol. Die Meßergebnisse an diesem Material zeigen Abb. 24 und 25. Nur erscheint hier das hochfrequente Dispersionsgebiet bei tiefen Temperaturen wie erwähnt bereits verschmiert. Es sind Versuche bei niederen Frequenzen im Gange, um beide Dispersionen besser auflösen zu können.

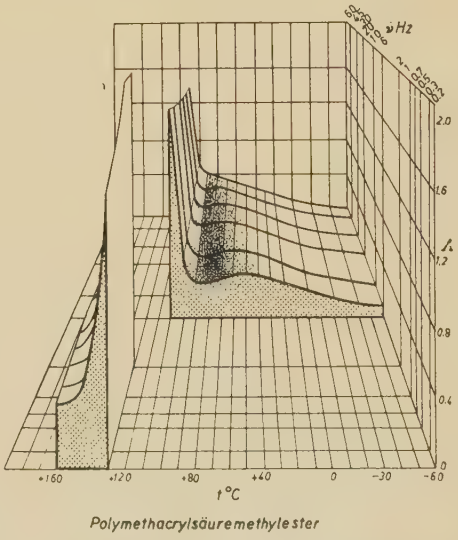


Abb. 23 Dämpfung Λ von Polymethacrylsäuremethylester als Funktion der Temperatur und Frequenz

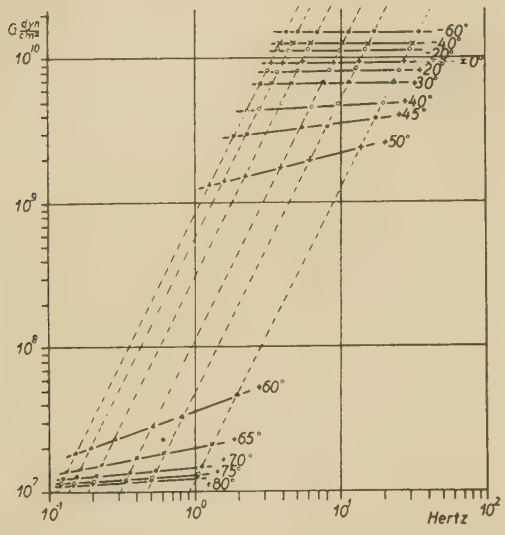


Abb. 24 Torsionsmodul G von mit Diäthylhexylphthalat weichgemachtem Polystyrol (80/20) als Funktion der Frequenz

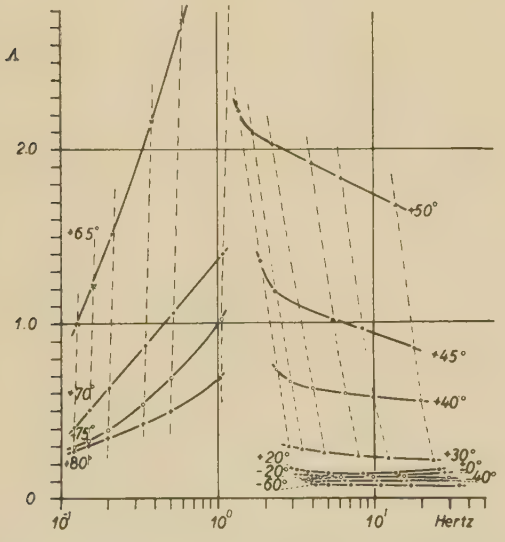


Abb. 25 Dämpfung Λ von mit Diäthylhexylphthalat weichgemachtem Polystyrol (80/20) als Funktion der Frequenz

Praktisch sind natürlich diese „sekundären Auftaubereiche" allgemein von großer Bedeutung hinsichtlich des speziellen mechanischen Verhaltens der Stoffe (wie Sprödigkeit und Zähigkeit) innerhalb der verschiedenen Temperaturbereiche des festen Zustandes.

Literaturverzeichnis

1) Kuhn, W. und O. Künzle, Helv. Chim. Act. **30**, 839 (1947).
2) Jenckel, E., Kunststoffe **40**, 98 (1950).
3) Nielsen, L. E., R. Buchdahl und R. Levreault, J. Appl. Phys. **21**, 607 (1950).
4) Goetzke, VDI-Z. **53**, 935 (1909).
5) Saint Vernant, Mém. sav. étr. **14**, 233 (1856).
6a) Wolf, K., Kunststoffe **41**, 89 (1951).
6b) Wolf, K., Angew. Chemie **62**, 461, 463 (1950).
6c) Wolf, K., Kolloid-Z. **120**, 133 (1950).
6d) Schmieder, K. und K. Wolf, Physikal. Verhandlungen **1951**, Heft 7, 145.
7) Wolf, K. Angew. Chemie **59**, 172 (1947).
8) Fuoss, R. M., J. Am. Chem. Soc. **63**, 369 u. 378 (1941).
9) Müller, F. H., Kolloid-Z. **114**, 2 (1949); (Abb.15)
10) Müller, F. H. und Chr. Schmelzer, „Ergebnisse der exakt. Naturw." **25**, 359 (1951); bes. Abschnitt 12 und 22.
11a) Würstlin, F., Kolloid-Z. **113**, 18 (1949).
11b) Würstlin, F., Kolloid-Z. **120**, 84 (1951).
12) Mead, D. I. u. R. M. Fuoss, J. Am. Chem. Soc. **64**, 2389 (1942).

Zusammenfassung

Es wird über freie Torsionsschwingungen an hochpolymeren Stoffen berichtet.

Nach Beschreibung der Methode und experimentellen Anordnungen werden zunächst Versuchsergebnisse über Abhängigkeit des Torsions-Moduls und der Dämpfung von der Temperatur an einheitlichen vernetzten und polar assoziierten Substanztypen besprochen. Anschließend werden eingehendere Experimente in Ergänzung früherer Versuche an weichgemachten Systemen besprochen, die insbesondere auch die „sekundären" Dispersionsgebiete berücksichtigen. Ein letzter Abschnitt befaßt sich mit einer Erweiterung der Versuche durch zusätzliche Frequenzvariation, die eine Darstellung von und Λ als Funktionen von Temperatur und Frequenz erlaubt.

Aus dem Forschungslaboratorium der Deutschen Rhodiaceta A. G., Freiburg i. Br.

Photolyse der Textilfasern und Faserfeinbau

Von Arnulf Sippel

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 10. Mai 1952)

Es ist von dem Verfasser ein Weg angegeben worden (1), den Anteil der Kristallitbrücken in den Kunstfasern zu ermitteln. Später (3) hat der Verfasser ergänzend bemerkt, daß auf diese Weise nur eine untere Grenze für den gesamten Kristallitbrückenanteil erfaßt wird.

Nachstehend wird gezeigt, daß es auf dem gleichen Wege möglich ist, zu gewissen Aussagen über die Abmessungen der Kristallite zu gelangen.

Zuvor möge die eingangs zitierte Methode noch einmal kritisch betrachtet werden.

Abb. 1 Die Anordnung der Fadenmoleküle in den Chemiefasern

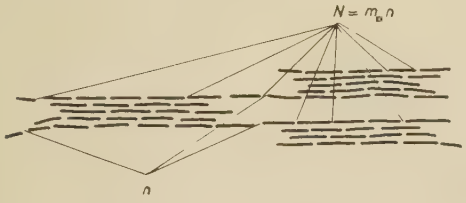


Abb. 2 Empfindliche und unempfindliche Bindungen

Abb. 1 gibt ein Bild des Aufbaus der Kunstfasern aus Kristalliten, Abb. 2 einen Ausschnitt daraus. N sei die Anzahl sämtlicher (Hauptvalenz-)Bindungen zwischen Grundmolekülen im cm³. Zwischen je zwei Kristalliten befinde sich eine (sehr kurze) Brücke, bestehend aus wenigen Grundmolekülen. Die Anzahl dieser Brücken im cm³ sei n. Es wird dabei angenommen, daß jeder Kristallit durch wenigstens 2 Brükken, häufig aber durch mehrere, im Durchschnitt durch w Brücken mit seinen Nachbarn verbunden ist. Auf einen Kristallit treffen also $\frac{w}{2}$ Brücken. Die Gesamtzahl n der Brücken im cm³ beträgt daher, wenn R die Anzahl der Kristallite im cm³ ist:

$$R \cdot \frac{w}{2} = n \qquad [1]$$

Auf jeder Kristallitbrücke befinde sich eine durch Spannung und Verdrillung geschwächte Bindung (zwischen zwei Grundmolekülen), die sowohl gegen mechanische Beanspruchung (Zug), wie auch gegenüber einfallenden Lichtquanten der Wellenlänge 2537 ÅE empfindlich sei. Jedes an eine solche empfindliche Bindung gelangende derartige Lichtquant zerstöre die Bindung. Für das Ergebnis der Rechnung ist es dabei gleichgültig, ob die aus dem Raum unmittelbar auftreffenden Lichtquanten die empfindlichen Bindungen (gemäß (1)) zerstören oder ob die Energie dieser Lichtquanten unter Berücksichtigung der gemäß (3) festgestellten Quantenausbeute 1 durch Energieleitung auf die empfindlichen Bindungen gelangt. Man braucht sich im letzteren Falle nur gemäß Abb. 3

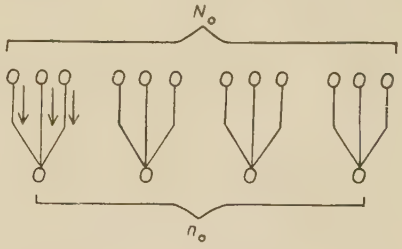


Abb. 3 Schematische Darstellung der Energieleitung

vorzustellen, daß immer von je einer Gruppe der insgesamt N_0 Bindungen das auffallende Lichtquant zu einer der n_0 empfindlichen Bindungen weitergegeben wird, und man hat dann nicht nötig, die in (3) ausgesprochene Annahme zu benutzen, daß jede Bindung nur einmal ein Lichtquant absorbieren könne. Die Anzahl der empfindlichen Bindungen im cm³ ist gleich der Anzahl der Brücken n. Die N-n übrigen Bindungen seien unzerstörbar.

Zur Zeit $t = o$ sei

$$N_o = m_o n_o \qquad [1a]$$

zur Zeit t sei

$$N = mn \qquad [1b]$$

Die Reißfestigkeit F der Faser sei der Zahl der Kristallitbrücken n prozentual.

Es mögen sich nun in dem vom Lichtquantenstrom getroffenen Kubikzentimeter Fasermaterial zwei Beobachter befinden: einer (A), der nur die n empfindlichen Bindungen, und ein zweiter (B), der unterschiedslos sämtliche N Bindungen betrachtet. Es sei a die Anzahl der je cm³ zur Zeit $t = o$ in der Zeiteinheit gesprengten Bindungen. Dann wird Beobachter A die nach den Regeln des Zufalls eintretende Abnahme von n mit der Zeit folgendermaßen formulieren:

$$\left(\frac{n_o - a}{n_o}\right)^t = \frac{n}{n_o} = \frac{F_o}{F} \qquad [2]$$

Beobachter B wird aber mit Bezug auf N folgendermaßen formulieren:

$$\left(\frac{N_o - a}{N_o}\right)^t = \left(\frac{m_o n_o - a}{m_o n_o}\right)^t = \frac{mn}{m_o n_o} \qquad [3]$$

Es sei vorweg bemerkt, daß Gleichung [2] und [3] aus mathematischen Gründen nicht unbeschränkt nebeneinander gelten können. Unter den in (1) benutzten Voraussetzungen ist [2] die richtigere Gleichung, unter den in (3) benutzten Voraussetzungen dagegen [3]. Für eine kleine bei $t = o$ beginnende Zeitspanne können beide Gleichungen als gültig betrachtet werden.

Es sei

- P der (durch die Teilchenzahl, also osmotisch bestimmte) Polymerisationsgrad,
- z die Anzahl Makromoleküle im cm³,
- ϱ die Dichte,
- M das Gewicht eines einzelnen Grundmoleküls und daher

$$N = z\,(P - 1) \qquad [4]$$

$$z\,M\,P = \varrho \qquad [5]$$

Aus [2], [4] und [5] folgt:

$$F = F_o\, e^{-kt}, \text{ oder } k_1 = -\frac{1}{t}\, ln\, \frac{F}{F_o} \qquad [6]$$

wobei $k_1 = \frac{a}{n_o} = \frac{a m_o}{N_o}$ ist.

Aus [3], [4] und [5] folgt:

$$k_2 = -\frac{1}{t}\left(\frac{1}{P_o} - \frac{1}{P}\right) \qquad [7]$$

wobei $k_2 = \frac{a}{m_o n_o} = \frac{a}{N_o}$ ist.

Aus [2], [3], [4] und [5] folgt:

$$ln\, F = k_3 - \frac{k_4}{P} \qquad [8]$$

wobei $k_3 = \frac{m_o}{P_o} + ln\, F_o$ und $k_4 = m_o$ ist, sowie

$$m_o = \frac{ln\, \frac{F}{F_o}}{\frac{1}{P_o} - \frac{1}{P}} \qquad [9]$$

Für die Berechnung von m_o genügt es, wenn [3] und [4] nur beschränkte Zeit gültig sind. Auffällig ist, daß trotz der genannten Beschränkung sowohl [6] durch Winogradoff (8) wie [7] durch Tichenor (9) und [8] durch den Verfasser (2) bestätigt werden konnten.

Man wird auf die Vermutung gebracht, daß beiden Beobachtern A und B auf Grund solcher experimentellen Bestätigungen eine nachträgliche Berechtigung zukommen könne, unabhängig voneinander Wahrscheinlichkeitsrechnung zu treiben, obwohl ihnen der Mathematiker dies a priori nicht zuerkennen möchte. Man wird hiermit an anderen Stellen der Naturbetrachtung auftretende Situationen, z. B. an die Verhältnisse für gegeneinander bewegte Beobachter bei relativistischen Betrachtungen erinnert.

Aus der Vorstellung, daß lichtempfindliche und lichtunempfindliche Bindungen nebeneinander vorliegen, folgt, daß der rein photolytische Abbau ein Ende finden muß, wenn sämtliche n_o empfindlichen Bindungen gespalten sind. Ist m_o durch photolytischen Abbau ermittelt, so folgt aus [1a], [4] und [5]

$$P_o = \frac{\varrho}{\varrho - M N_o} \qquad [10]$$

Es sei P_X der Polymerisationsgrad, bei welchem sämtliche Kristallitbrücken zerstört sind. Für ihn gilt nach [10]:

$$P_x = \frac{\varrho}{\varrho - M(N_o - n_o)} = \frac{\varrho}{\varrho - M N_o\,(1 - \frac{1}{m_o})}$$

oder

$$P_x = \frac{m_o P_o}{m_o + P_o - 1} \approx \frac{m_o}{m_o + \frac{P_o}{P_o}} \qquad [11]$$

P_x ist offenbar auch, wenn die Anzahl der Grundmoleküle in den Kristallitbrücken klein ist gegenüber der Gesamtanzahl der Grundmoleküle, was ja vorausgesetzt worden ist, der Durchschnittspolymerisationsgrad der im Kristallit befindlichen Moleküle.

Wären alle Moleküle eines Kristallits gleich lang und der Kristallit vollkommen regelmäßig gebaut, so wäre P_x maßgebend für die Kristallitlänge L. Wegen der Unregelmäßigkeit des Baus der Kristallite gilt dagegen, wenn l die Länge eines Grundmoleküls in Å ist:

$$L \gtrless P_x \cdot l \qquad [12]$$

In der nachstehenden Tab. 1 sind für eine Reihe von Kunstfasern die Werte m_o, P_o, P_x und L zusammengestellt, und zwar teils auf Grund der in [1] angeführten, teils auf Grund neuerer Messungen. S ist dabei der Grad der nachträglichen Verstreckung, und zwar ist

$$S = \frac{T_1}{T_2} \qquad [13]$$

wenn T_1 der Fasertiter vor, T_2 derjenige nach der Verstreckung ist.

Tabelle 1

Die maximale Kristallitlänge L, ermittelt durch Photolyse, für verschiedene Kunstfasern und verschiedene nachträgliche Verstreckungen S

Material	S	m_o	P_o	P_x	maximale Kristallitlänge L in Å
Normale Acetatkunstseide	—	562	203	149	767
Naßgesponnene verseifte Acetatkunstseide	—	296	215	125	643
Verseifte Acetatstreckkunstseide	—	375	240	146	754
Kupferkunstseide	—	1250	382	293	1507
Perlon	—	124	103	57	547
Faden aus nachchloriertem PVC	1,5	770	935	424	1163
Desgleichen	1,5	755	747	375	1037
„	1,7	790	1000	440	1214
„	1,7	790	1335	496	1370
„	1,8	770	1375	493	1360
„	2,0	790	915	424	1170
„	2,3	1200	787	475	1310

Wie zu erwarten, ist der Maximalwert für L von der Nachverstreckung unabhängig. Er ist für PVC-Fäden erheblich größer als für Fäden aus Zellulose und Zellulosederivaten sowie Perlon.

Die in Tab. 1 angegebenen maximalen Kristallitlängen für Kunstfasern auf Zellulosebasis sind nicht in Widerspruch zu den entsprechenden Befunden von Hengstenberg und Mark (4), Carpenter (5), Hosemann (6) und Kratky (7) und Mitarbeitern.

Nun kann man auch versuchen, etwas über die Dicke der Kristallite, m. a. W. über die Anzahl der zu ihnen gehörigen Makromoleküle auszusagen.

Wenn m_o ermittelt ist, so folgt aus [1] und [1a] für die Anzahl R der Kristallite im cm³:

$$R = \frac{2\,N_o}{w\,m_o} \qquad [14]$$

Die Gesamtzahl z der Makromoleküle nach Zerstörung sämtlicher n_o empfindlichen Bindungen im cm³ ist nach [4]:

$$z = \frac{N_o - n_o}{P_x - 1} \qquad [15]$$

Aus [15] und [11] folgt:

$$z = N_o \frac{\left(1 - \frac{1}{m_o}\right)(m_o + P_o - 1)}{m_o P_o - m_o - P_o + 1} \qquad [16]$$

Aus [16] und [14] ergibt sich für die Anzahl Makromoleküle z/R im Kristallit:

$$\frac{z}{R} = \frac{w}{2}\left(1 + \frac{m_o^2 - m_o}{m_o P_o - m_o - P_o + 1}\right)$$

oder

$$\frac{z}{R} \approx \frac{w}{2}\left(1 + \frac{m_o}{P_o}\right) \qquad [17]$$

Da m_o und P_o gemäß Tab. 1 von gleicher Größenordnung sind, so folgt, daß die Anzahl z/R der Makromoleküle im Kristallit von gleicher Größenordnung ist wie die Anzahl w der Kristallitbrücken.

Dieses Ergebnis ist unerwartet und könnte für eine geringe Dicke der Kristallite sprechen, weil man sich andernfalls kaum vorstellen kann, wie eine so große Zahl von Kristallitbrücken, wie sie Formel [17] fordert, zustandekommen könnte.

Zu den gegensätzlichen Auffassungen von Kratky und Hosemann bezüglich

der Dicke der Kristallite möchte der Verfasser an sich nicht Stellung nehmen.

Auch ist gegenüber Formel [17] deswegen Zurückhaltung geboten, weil ihrer Ableitung ganz bestimmte, von anderen Autoren noch nie gemachte, an sich noch nicht bewiesene Annahmen zugrunde liegen.

Wegen des überraschenden Inhalts der Formel [17], und weil man sich für so zahlreiche Kristallitbrücken, wie sie sich aus den m_o-Werten der Tab. 1 ergeben, eigentlich höhere Reißfestigkeiten erwarten sollte, hat der Verfasser geprüft, ob es möglich ist, die eingangs gemachte Annahme, daß die lichtempfindlichen und die zugempfindlichen Bindungen zwischen den Makromolekülen (n_o) die gleichen sind, durch eine andere Annahme zu ersetzen, nämlich daß die Anzahl ν_o der lichtempfindlichen Bindungen v mal größer wäre als die der zugempfindlichen n_o, also $\nu_o = v n_o$ und $\nu_o > n_o$ bzw. $v > 1$.

Man gelangt dann, Energieleitung von den N_o zu den ν_o-Bindungen gemäß einer Quantenausbeute 1 vorausgesetzt (3), zu folgenden Ausgangsgleichungen:

$$\left(\frac{n_o m_o - a}{m_o n_o}\right)^t = \frac{mn}{m_o n_o} \qquad [18]$$

und

$$\left(\frac{n_o - a/v}{n_o}\right)^t = \frac{n}{n_o} = \frac{F}{F_o}, \qquad [19]$$

woraus folgen würde:

$$\frac{m_o}{v} = \frac{ln\frac{F}{F_o}}{\frac{1}{P_o} - \frac{1}{P}} \qquad [20]$$

An die Stelle von m_o würde also m_o/v treten und dieser Quotient würde gemäß Tab. 1 folgenden Wert haben:

$$m_o/v \approx 10^2 \text{ bis } 10^3 \qquad [21]$$

Da $v > 1$ wäre, würde also m_o größer, u. U. wesentlich größer werden als die in Tab. 1 angegebenen Werte und es würde dann an die Stelle von Formel [17] folgende Formel treten:

$$\frac{z}{R} \approx \frac{w}{2}\left(1 + \frac{v\, m_o}{P}\right) \qquad [22]$$

Fall v große Werte annehmen würde, könnte auch z/R Beträge erreichen, die einem dicken Kristallit entsprechen.

Es ist aber sehr unwahrscheinlich, daß v einen größeren Wert als 1 hat. Gültigkeit der Formeln [18] bis [22] vorausgesetzt, würde nämlich Formel [11] folgende Gestalt annehmen:

$$P_x = \frac{v m_o \quad P_o}{v m_o + P_o - 1} \qquad [23]$$

Dies bedeutet, daß P_x größere Werte annehmen würde, als die Tab. 1 angibt, d. h. der photolytische Abbau der Kunstfasern würde schon bei höheren P-Werten zum Stillstand kommen als in Tab. 1 für P_x angegeben.

Nun ist aber bereits in (1) darauf hingewiesen worden, daß in Wirklichkeit eher das Gegenteil der Fall ist.

Auch alle anderen Versuche des Verfassers sind fehlgeschlagen, mit Hilfe irgendwelcher anderen Voraussetzungen und Berechnungsmöglichkeiten der in Formel [17] ausgesprochenen Konsequenz zu entrinnen.

Es darf daher, wenn auch mit einer gewissen Zurückhaltung, ausgesprochen werden, daß Formel [17] eher für dünne als für dicke Kristallite und daher, was die Kristallitdicke anlangt, eher für die Hosemannsche als für die Kratkysche Auffassung spricht.

Literaturverzeichnis

1) Sippel, A., Kolloid-Z. **112**, 80 (1949).
2) Sippel, A., Kolloid-Z. **113**, 74 (1949).
3) Sippel, A., Melliand Textilber. **33**, (Juli 1952).
4) Hengstenberg, J. und H. Mark, Z. Kristallogr. **68**, 387 (1928); **69**, 271 (1928); **72**, 398 (1929); **74**, 147 (1930); **75**, 217 (1930).
5) Charpenter, Ch., Cellulosechemie **16**, 64 (1934).
6) Hosemann, R., Z. physik. Chem. A **183**, 165 (1938). Z. angew. Chem. **53**, 322 (1940). Naturwissenschaften **28**, 665 (1940); Z. Elektrochem. **46**, 80 und 535 (1940); **53**, 331 (1949); **54**, 23 (1950). Z. f. Physik **114**, 133 (1939); **127**, 16 (1949); **128**, 1 und 465 (1950). Kolloid-Z. **117**, 14 (1950); **119**, 129 (1950).
7) Kratky, O., A. Sekora und R. Treer, Z. Elektrochem. **48**, 587 (1942); O. Kratky, Kolloid-Z. **120**, 24 (1951).
8) Winogradoff, N. N., Nature **165**, 72 (1950).
9) Tichenor, J. Polymer Science **1**, 217 (1946).

Zusammenfassung

Aus der Untersuchung des photolytischen Faserabbaus ergibt sich der Bruchteil der lichtempfindlichen Hauptvalenzverbindungen zwischen den Grundmolekülen. Es wird gezeigt, daß sich aus der Kenntnis dieses Wertes gewisse Konsequenzen bezüglich Länge und Dicke der Kristallite ergeben und es wird die Vermutung ausgesprochen, daß die Kristallite (entsprechend der Hosemannschen Auffassung) eher dünn als dick sein dürften.

Aus dem Institut für theoretische Hüttenkunde und physikalische Chemie der Technischen Hochschule Aachen

Quellung und Entquellung vernetzter hochmolekularer Stoffe

Von Ernst Jenckel und Gerda Cossmann

Mit 18 Abbildungen

(Eingegangen am 15. Februar 1952)

A. Einleitung

Bringt man eine Flüssigkeit oder in unserem speziellen Falle einen flüssigen oder glasigen hochmolekularen Stoff mit einer anderen niedermolekularen Flüssigkeit zusammen, so sind zwei Fälle möglich. Entweder lösen sich die beiden Stoffe unbeschränkt ineinander, d. h. es ist jedes Mischungsverhältnis als homogene Phase herzustellen, ein Fall, der hier weniger interessiert. Oder aber es lassen sich nur bei gewissen Konzentrationen homogene Phasen beobachten, während bei dem Versuch, die anderen Konzentrationsbereiche herzustellen, eine Trennung in zwei Phasen verschiedener Zusammensetzung erfolgt. Von solchen experimentell zu ermittelnden 2-Phasengleichgewichten soll im folgenden die Rede sein; sie gehen, wie sich noch zeigen wird, auf ganz verschiedene Ursachen zurück.

Es kann nämlich erstens eine Trennung in zwei flüssige Phasen stattfinden, die völlig dem Entmischungs- bzw. Löslichkeitsgleichgewicht zwischen niedermolekularen Stoffen entspricht. Hierbei enthalten beide Phasen die beiden Komponenten. Bei Beteiligung eines hochmolekularen Stoffes an Stelle eines niedermolekularen ist lediglich der eine Ast der Löslichkeitskurve verhältnismäßig arm an Hochmolekularem, d. h. der kritische Lösungspunkt ist mehr oder weniger weit zur Seite des niedermolekularen Lösungsmittels verschoben[1–3]). Ob überhaupt Entmischung in zwei flüssige Phasen auftritt und gegebenenfalls bei welchen Temperaturen, hängt bei gegebenem unvernetztem und daher im Prinzip löslichen Polymerisat nur von der Natur dieses Lösungsmittels ab; man unterscheidet dementsprechend gute und schlechte Lösungsmittel.

Es kann aber zweitens unmöglich sein, sämtliche Mischungsverhältnisse herzustellen, weil der hochmolekulare Stoff zu einem Maschenwerk vernetzt ist. Die zwei miteinander im Gleichgewicht befindlichen Phasen bestehen dann aus dem reinen niedermolekularen Lösungsmittel und dem gesamten Polymerisat, das mehr oder weniger hohe Anteile an Lösungsmittel enthält. Das gilt insbesondere auch für gute Lösungsmittel, und in diesem Fall wollen wir von Quellungsgleichgewicht und Quellungskurve sprechen. Das Quellungsgleichgewicht hängt, wie sich zeigen wird, in erstaunlichem Maß von der Temperatur ab.

Schließlich kann drittens das Polymerisat vernetzt sein und außerdem ein schlechtes Lösungsmittel vorliegen. Dann überlagern sich, wie weiter unten gezeigt wird, Quellungs- und Löslichkeitsgleichgewicht in charakteristischer Weise.

Bisher war es in allen diesen Fällen üblich, von Quellung schlechthin zu sprechen. Die Tatsache, daß der Unterschied zwischen diesen beiden Arten von „Quellung" kaum erkannt wurde, rührt vor allem daher, daß man sich nur wenig mit dem Verhalten der hochmolekularen Stoffe gegenüber schlechten Lösungsmitteln beschäftigte und andererseits die Quellung vernetzter Hochmolekularer, wenigstens soweit sie synthetisch hergestellt und in ihrer Struktur klar sind, bei höheren Temperaturen merkwürdigerweise nicht untersucht ist[4]).

Die im folgenden beschriebenen Bestimmungen solcher 2-Phasen-Gleichgewichte an Polymerisaten des Styrols und des Methacrylesters schlossen sich an Untersuchungen über die beschränkte Löslichkeit linearer Polymerer in schlechten Lösungsmitteln an. Es lag die Frage nahe, wie sich solche Polymerisate verhalten würden, nachdem sie vernetzt waren. Insbesondere mußte dabei einmal der Übergang von der Löslichkeitskurve zur Quellungskurve gefunden werden. Hierüber wird nachstehend berichtet.

[1]) Broenstedt, J. N. und K. Volqvartz, Trans. Far. Soc. **35**, 576 (1939) **36**, 619 (1940); E. Jenckel, Z. f. Naturf. **3a**, 290 (1948).

[2]) Jenckel, E. und G. Keller, Z. Naturf. **5a**, 357 (1950).

[3]) Jenckel, E. und K. Gorke, Z. Naturf. **5a**, 556 (1950).

[4]) Boyer, R. F. und R. S. Spencer, J. of Polym. Sci. **3**, 97 (1948).

B. Herstellung der Polymerisate und ihr Molekulargewicht

Vernetztes Polystyrol wurde durch Mischpolymerisation mit Divinylbenzol (DVB), vernetzter Polymethacrylester durch Mischpolymerisation mit Maleïnsäurediallylester (MDS) hergestellt.

Die Styrolmischungen wurden bei 140° 12—14 Stunden ohne Katalysator polymerisiert, die Methacrylsäuremischungen wurden unter Zusatz von 0,5% Benzoylperoxyd als Katalysator zunächst 8 Stunden bei 60° und anschließend weitere 3 Stunden bei 100° polymerisiert. Alle Polymerisate wurden ohne weitere Fraktionierung oder Extraktion, die bei den hochvernetzten Produkten ohnehin nur einen zweifelhaften Erfolg gehabt hätten, zu unseren Versuchen verwendet.

Monomeres Styrol wurde mit Natronlauge geschüttelt, anschließend über gebranntem Marmor getrocknet und im Vakuum von 4,7 mm Hg bei 28,3° C destilliert. Ähnlich wurde das mit Hydrochinon stabilisierte Divinylbenzol gereinigt und destilliert. Das Divinylbenzol wurde uns als 60%iges Präparat überlassen. Es ist sehr schwer zu reinigen und dürfte uns höchstens in 90%iger Form vorgelegen haben.

Der monomere Methacrylester wurde zweimal bei einem Vakuum von 200 mm bei 51° C destilliert. Maleinsäurediallylester wurde durch Destillation im Vakuum gereinigt.

Das Molekulargewicht wurde viskosimetrisch in einer Lösung von c = 2 g/l bei 25° bestimmt, und zwar Polystyrol in Toluol und Polymethacrylester in Chloroform. Aus den gemessenen Werten an unfraktioniertem Polymerisat wurde zunächst nach Blaschke[5]) der Grenzwert Z_η

$$Z_\eta = \frac{\eta_{spec}/C}{1 + K_\eta \cdot \eta_{spez}}$$

mit $K_\eta = 0{,}27$ beim Polystyrol und $K_\eta = 0{,}31$ beim Polymethacrylester berechnet. Daraus erhält man dann den Polymerisationsgrad P aus

$$P = \frac{1}{2\,K_m}\, Z_\eta \,,$$

worin beim Polystyrol[6]) $K_m = 0{,}49 \cdot 10^{-4}$ und beim Polymethacrylester für K_m ein von Z_η abhängiger Wert gesetzt werden muß, wie ihn G. V. Schulz[6]) angegeben hat. Dabei mag es dahingestellt sein, ob eine solche Bestimmung in den vernetzerhaltigen Polymerisaten, die zwar lineare Ketten, aber doch mit relativ langen Seitenketten darstellen, berechtigt ist. Zahlenwerte findet man in den Abb. 2, 3 und 4.

C. Experimentelle Bestimmung des 2-Phasen-Gleichgewichtes

1. *durch Bestimmung der Temperatur der beginnenden Trübung*

Kühlt man eine homogene Lösung ab, so scheidet sich beim Unterschreiten der Löslichkeitskurve die zweite Phase aus (vgl. etwa Abb. 2). Hierbei trübt sich die ganze Lösung. Nach diesem lange bekannten Verfahren[2]) wurde hier gearbeitet.

In einem Thermostaten mit Schüttelvorrichtung wurden die Proben bis zur homogenen Lösung erhitzt. Als Badflüssigkeit verwandten wir je nach der Temperatur Wasser oder Diisobutylphthalat. Bei langsamem Abkühlen des Thermostaten, etwa 0,5° pro Minute, unter fortdauerndem Schütteln notiert man die Temperatur, bei der im durchfallenden Licht die erste Trübung auftritt. Der Fehler beträgt nur ± 0,5°, abgesehen von den sehr geringen Konzentrationen, bei denen die Löslichkeitskurve steil abfällt, was einen größeren Fehler bewirkt.

Lösungsmittel und Polymerisat wurden in Ampullen eingewogen und diese anschließend abgeschmolzen. Dabei muß man darauf achten, daß keine Lösungsmitteldämpfe unter Bildung von Wasser verbrennen, welches die Löslichkeit des Polymerisats herabsetzt.

2. *durch isotherme Destillation*

Erhitzt man die optisch klaren Quellungen hochvernetzter Polymerisate, so beobachtet man oft beim Umdrehen der eben erwähnten Ampullen, daß sich das Polymerisat als dicke, festklebende Gallerte am Boden der Ampulle abgesetzt hat, die aber in keiner Weise getrübt ist und sich daher optisch nicht erkennen läßt. Daher haben wir auf andere Weise, nämlich durch isotherme Destillation versucht, das 2-Phasen-Gleichgewicht zu bestimmen. Wir verwandten die in Abb. 1 angegebene Anordnung.

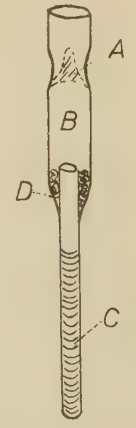


Abb. 1 Röhrchen zur isothermen Destillation

Ein Abschmelzröhrchen wird durch einen Ansatz D in zwei Räume B und C geteilt. B dient zur Aufnahme des zu quellenden Polymerisats, während das Röhrchen C, das mit einer Teilung versehen ist, das Lösungsmittel enthält. Nach der Einwaage des Polymerisats wird das Lösungsmittel mit einem Kapillartrichter bei Zimmertemperatur in C eingefüllt. Es wird sogleich der Meniskusstand abgelesen. Sodann wird das Lösungsmittel auf — 70° C abgekühlt, das Röhrchen an der Ölpumpe evakuiert und bei A abgeschmolzen. Die abgeschmolzenen Gefäße wurden dann auf die gewünschte Temperatur gebracht, und zwar bis 30° durch Einführen in einen Wasserthermostaten, bei höherer Temperatur durch Einbringen in einen elektrischen Trockenschrank, der noch zusätzlich durch eine Glasscheibe verschlossen war.

[5]) Blaschke, F., Z. phys. Chem. **B 50**, 305 (1941).
[6]) Schulz, G. V. und E. Husemann, Z. phys. Chem. **B 34**, 187 (1936).

Durch Destillation wandert jetzt ein Teil des Lösungsmittels in das Polymerisat, so lange, bis dort die Gleichgewichtskonzentration erreicht ist. Das im Röhrchen C verschwundene Lösungsmittel läßt sich aus dem abzulesenden Meniskusstand, umgerechnet auf ccm, und der Dichte des Lösungsmittels bei der jeweiligen Temperatur ermitteln. Die Volumenänderung des Glasröhrchens C durch thermische Ausdehnung beträgt nur etwa 3% der thermischen Volumenänderung des Lösungsmittels; sie wurde daher vernachlässigt. Bei Lösungsmitteln mit hohem Dampfdruck ist besonders bei höheren Temperaturen eine Korrektur notwendig, die die Menge des Lösungsmittels im Gasraum berücksichtigt. Diese Korrektur wurde nach dem idealen Gasgesetz berechnet mit einem Volumen des Gasraums von 9,25 cm³, sie wird um so ungenauer, je höher die Temperatur ansteigt und je stärker das Gel entquollen ist. Der Dampfdruck und die Dichte des Lösungsmittels wurden Tabellenwerken entnommen.

Wir haben uns durch besondere Versuche (mit Chloroform als L. M. zwischen 0 und 127°) überzeugt, daß man bei auf- und absteigender Temperatur die gleichen Werte erhält.

Dieses Verfahren ist natürlich nur bei hinreichend hoch vernetzten Polymerisaten anzuwenden, wenn die eine Phase aus dem reinen niedermolekularen Lösungsmittel besteht.

3. *durch mechanische Trennung der beiden Phasen*

In einem Erlenmeyerkolben wurden die Polymerisate im Lösungsmittel 24 Stunden bei etwa 20° C gequollen, in welcher Zeit sich das Gleichgewicht eingestellt hat, wie Kontrollmessungen nach mehreren Tagen ergaben.

Das überschüssige Lösungsmittel wurde auf einer Glasfritte abgesaugt, die Probe von oberflächlich anhaftendem Lösungsmittel befreit und ausgewogen. Aus der Differenz der Auswaage und der Einwaage ergibt sich die aufgenommene Lösungsmittelmenge. In jeweils zwei Parallel-Bestimmungen differierten die Werte bei niedrigen Vernetzungen um 1%, bei hohen Vernetzungen aber um 5 bis 10%.

Wir haben dieses Verfahren nur bei Zimmertemperatur durchgeführt. Es setzt im übrigen voraus, daß nicht Teile des Polymerisats in das Lösungsmittel übergehen, was bei kleineren Vernetzungen der Fall sein könnte*).

D. Versuchsergebnisse

Im folgenden ist die Zusammensetzung der Lösungen durchweg in Grundmolenbrüchen x_2' angegeben. Hierunter verstehen wir den Quotienten aus der Anzahl der ursprünglich monomeren Moleküle, der sog. Grundmoleküle, und der Gesamtzahl der Grundmoleküle und der Lösungsmittelmoleküle.

$$x'_2 = \frac{\frac{m_2}{M'_2}}{\frac{m_2}{M_2'} + \frac{m_1}{M_1}}$$

(m_1 und m_2 = Menge des Lösungsmittels bzw. des Polymerisats, M_1 und M'_2 = Molekulargewicht des Lösungsmittels bzw. des Grundmoleküls.)

1. *Polystyrol*

Das Verhalten der vernetzten Polystyrole wurde ausführlicher gegenüber den schlechten Lösungsmitteln Methylazetat, Äthylazetat und Malonsäurediäthylester und dem guten Lösungsmittel Chloroform untersucht.

Die Temperatur der beginnenden Trübung ist für verschieden stark vernetzte Polystyrole in den Abb. 2, 3 und 4

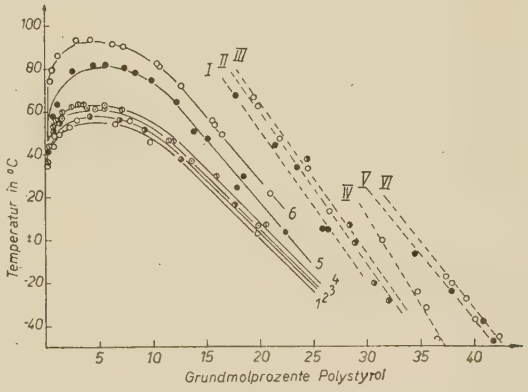


Abb. 2 Löslichkeitskurve: Methylazetat—Polystyrol mit verschiedenem Vernetzergehalt DVB
1 unvernetztes Polystyrol (P = 1040)
2 + 0,0004% (P = 1042)
3 + 0,0007% (P = 1045)
4 + 0,0011% (P = 1050)
5 + 0,037% (P = 1175)
6 + 0,052% (P = 1210)
I + 0,48%
II + 1,16%
III + 2,14%
IV + 4,66%
V + 6,04%
VI + 8,57%

wiedergegeben. Hierbei sind die Kurven derjenigen Polystyrole, die noch eine vollständige Löslichkeit bei hinreichender Temperatur aufweisen, voll ausgezogen. Die Kurven der höher vernetzten Polystyrole, bei denen nicht mehr alle Zusammensetzungen hergestellt werden können, sind gestrichelt.

*) Durch Extraktion im Soxleth mit Chloroform konnten aus den vernetzten Polymerisaten 10—20% lösliche Anteile extrahiert werden.

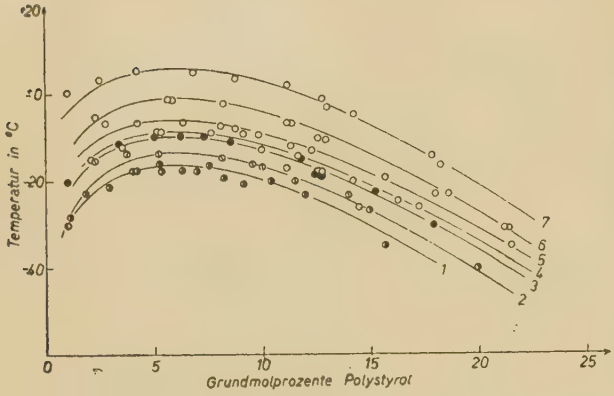


Abb. 3 Löslichkeitskurve Äthylazetat—Polystyrol mit verschiedenem Vernetzergehalt DVB
1 unvernetztes Polystyrol (P = 1040)
2 + 0,0004% (P = 1042)
3 + 0,0011% (P = 1045)
4 + 0,0066% (P = 1050)
5 + 0,0293% (P = 1140)
6 + 0,0890% (P = 1340)
7 + 0,1310% (P = 1950)

Die Kurven der Abb. 2, 3 und 4 zeigen die für hochmolekulare Stoffe charakteristische Verschiebung des kritischen Punktes zur Seite des reinen Lösungsmittels. Die kritische Zusammensetzung läßt sich jedoch aus den Kurven auch mit Hilfe der Regel von Cailletet-Mathias über den „geraden Durchmesser" nicht sehr genau entnehmen. Man kann daher nur sagen, daß mit wachsendem Gehalt an Vernetzer höchstens eine geringe Verschiebung der kritischen Zusammensetzung in der Richtung auf das reine Lösungsmittel zu beobachten ist. Die kritische Temperatur läßt sich sehr viel genauer bestimmen. Mit wachsendem Gehalt an Vernetzer steigt sie bei Methylacetat stark an. (Auch die Viskosität der vernetzerfreien Polystyrollösungen in Methylazetat verhält sich ungewöhnlich[7]).) Beim Äthylazetat und beim Malonsäurediäthylester steigt sie zunächst ebenso stark, dann aber sehr viel schwächer an. Möglicherweise deutet sich bei Vernetzergehalten von 0,09 bis 0,13 Gew.% ein erneuter Anstieg der kritischen Temperatur an.

Die gleichen Lösungen wurden durch isotherme Destillation untersucht mit Ausnahme der Lösungen in Malonsäurediäthylester, die zu unreproduzierbaren Werten führten, weil vielleicht die Destillation bei kleinem Dampfdruck zu langsam verläuft. Die Ergebnisse sind in den Abb. 5 und 6 wiedergegeben. Mit steigender Temperatur beobachtet man zunächst weitere Aufquellung, dann aber starke Entquellung. Die gemessene Kurve besteht deutlich aus zwei Kurvenabschnitten. Wir möchten glauben, daß es sich hier um zwei verschiedene sich schneidende Kurven handelt, von denen wir den unteren Kurventeil mit der Löslichkeitskurve identifizieren. Diese Vermutung wird dadurch bestätigt, daß in der Tat etwa bei den Tem-

[7]) Jenckel, E. und P. Rehage, noch unveröffentlicht.

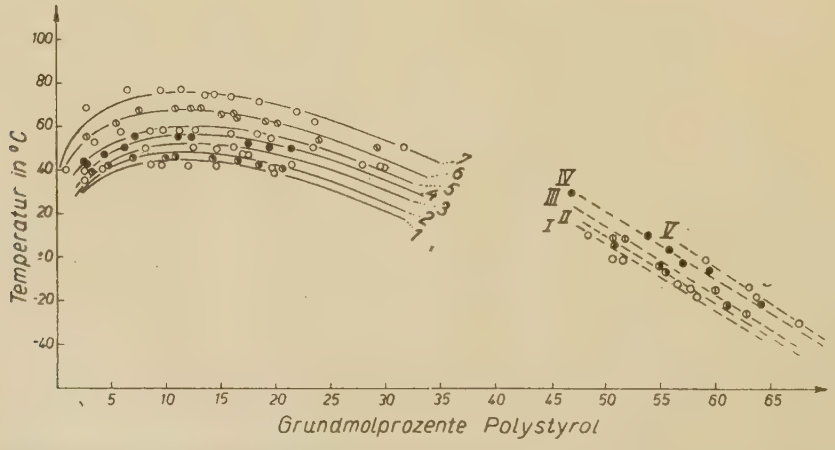


Abb. 4 Löslichkeitskurve Malonsäurediäthylester—Polystyrol mit verschiedenem Vernetzergehalt DVB
1 unvernetztes Polystyrol (P = 1040)
2 + 0,0004% (P = 1042)
3 + 0,0011% (P = 1045)
4 + 0,0066% (P = 1050)
5 + 0,0293% (P = 1140)
6 + 0,089% (P = 1340)
7 + 0,131% (P = 1950)

I + 0,48%
II + 1,16%
III + 3,16%
IV + 6,04%
V + 7,75%

Abb. 5 Quellungskurve Methylazetat—Polystyrol mit verschiedenem Vernetzergehalt DVB
1 + 0,48% 2 + 1,16% 3 + 2,14% 4 + 6,04% 5 + 8,57%

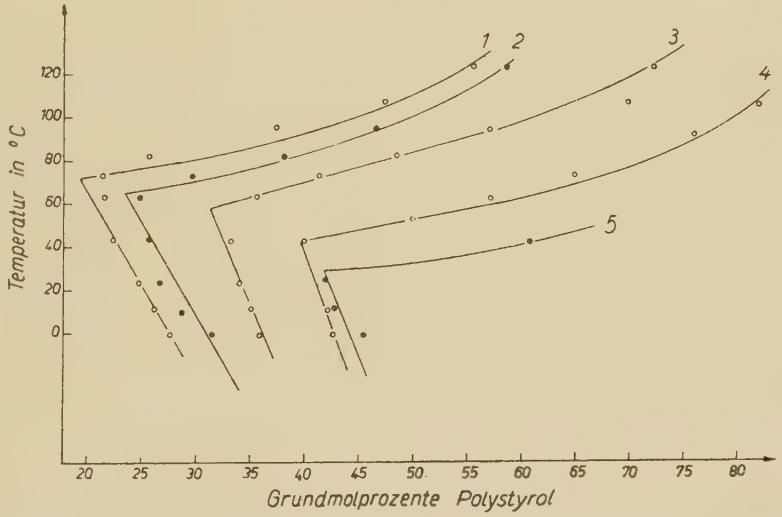


Abb. 6 Quellungskurve Äthylazetat—Polystyrol mit verschiedenem Vernetzergehalt DVB
1 + 0,48% 2 + 1,16% 3 + 4,66% 4 + 6,04% 5 + 8,57%

peraturen dieser Kurve Trübung beobachtet wird (vergl. auch Abschn. E).

Wenn der untere Kurventeil als Löslichkeitskurve zu verstehen ist, so sollte er bei einem guten Lösungsmittel, bei dem wegen der unbeschränkten Mischbarkeit eine Löslichkeits- bzw. Entmischungskurve nicht beobachtet werden kann, nicht auftreten. Das ist in der Tat der Fall, wie die in Abb. 7 wiedergegebenen Versuche mit dem guten Lösungsmittel Chloroform zeigen. Die hier auftretende Kurve und daher auch den oberen Kurventeil in Abb. 5 und 6 wollen wir „Quellungskurve" nennen.

Durch mechanische Trennung wurde bei einer größeren Zahl von Lösungsmitteln, allerdings nur bei 20° C, die Zusammensetzung des gequollenen vernetzten Polymerisates bestimmt. Abb. 8 und 9 geben die Ergebnisse wieder. In guten Lösungsmitteln quillt das vernetzte Polymerisat wesentlich stärker als in schlechten Lösungsmitteln[8]). Dabei beurteilen wir die Güte des Lösungsmittels in erster Näherung nach der kritischen Lösungstemperatur, die in den Abb. 8 und 9, soweit bekannt, aufgeführt sind. Ähnliche Beobachtungen machte Gee an vulkanisiertem Kautschuk[8]).

[8]) Gee, G., Trans. Far. Soc. B 42, 83 (1946).

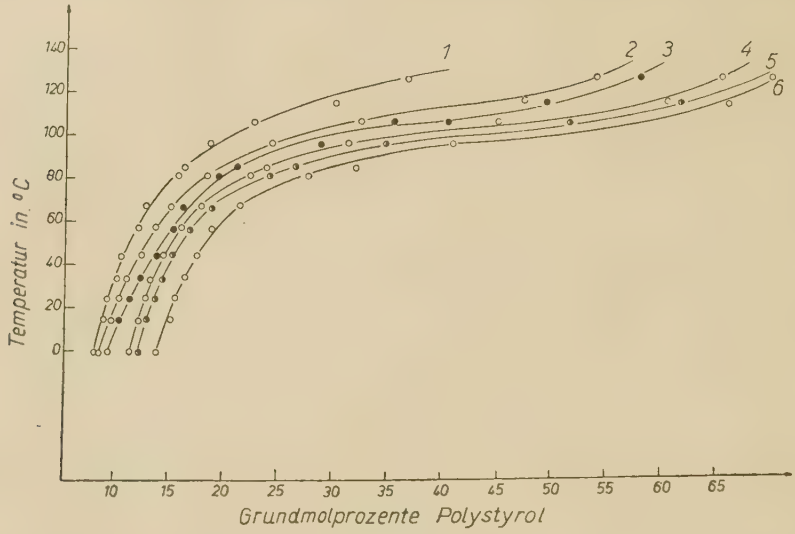


Abb. 7 Quellungskurve Chloroform—Polystyrol mit verschiedenem Vernetzergehalt DVB

1 + 0,48%
2 + 1,16%
3 + 2,14%
4 + 4,66%
5 + 6,04%
6 + 8,57%

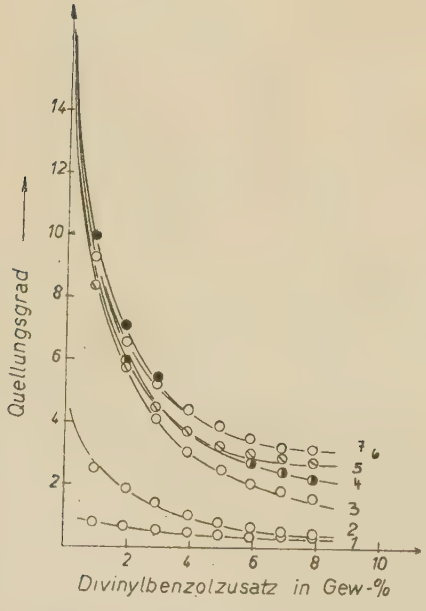


Abb. 8 Quellung vernetzter Polystyrole (bestimmt durch mechanische Trennung)

1 Methylazetat ($T_{Entm} \approx 56°$ C)
2 Methyl-äthyl-keton ($T_{Entm} \approx -10°$ C)
3 Benzol
4 Methylcyklohexanon
5 Tetrachlorkohlenstoff
6 Trichloräthylen
7 Methylenchlorid

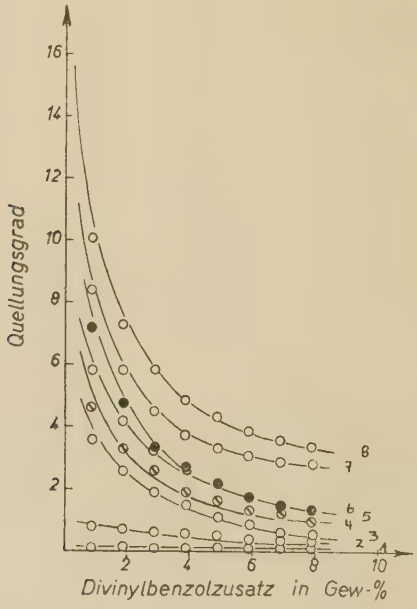


Abb. 9 Quellung vernetzter Polystyrole (bestimmt durch mechanische Trennung)

1 Methylformiat
2 Azeton
3 Amylbutyrat
4 Äthylazetat ($T_{Entm} \approx -17°$ C)
5 Butylazetat
6 p-Cymol
7 Anisol
8 Chloroform

2. *Polymethacrylester*

Genauer untersucht sind die Lösungen oder Quellungen in Valeriansäure, Isopropylalkohol, Methylzyklohexanol und in Chloroform. Die beobachteten Kurven der beginnenden Trübung sind in den Abb. 10, 11 und 12 wiedergegeben. Für

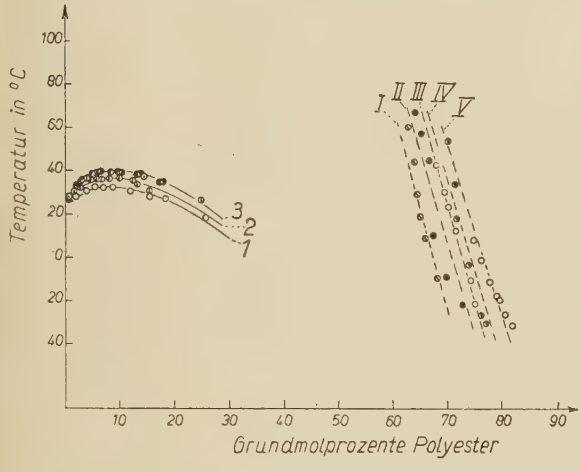


Abb. 10 Löslichkeitskurve Valeriansäure—Polyester mit verschiedenem Vernetzergehalt MDS

1 unvernetzter Polyester (P = 1300)
2 + 0,0059% (P = 1360)
3 + 0,0252% (P = 1760)
+ 0,0611% (P = 2320)
+ 0,106% (P = 3000)
I + 0,49%
II + 1,57%
III + 3,28%
IV + 4,14%
V + 5,94%

die kritischen Zusammensetzungen gilt das oben Gesagte, während die kritischen Temperaturen in diesen drei Lösungsmitteln sämtlich mit zunehmendem Gehalt an Vernetzer anfänglich stark, dann aber kaum noch zunehmen.

Die durch isotherme Destillation bestimmten Kurven sind in den Abb. 13, 14, 15 und 16 wiedergegeben. Sie zeigen wie beim Polystyrol bei schlechten Lösungsmitteln zwei sich schneidende Kurven, die wir als Quellungs- und Löslichkeitskurve ansprechen, bei dem immerhin viel besser lösenden Chloroform (kritische Lösungstemperatur etwa — 40° C) nur die Quellungskurve. Nach dem Verfahren der mechanischen Trennung wurde eine größere Zahl von Lösungsmitteln untersucht (Abb. 17). Merkwürdigerweise verhalten sich Chloroform und Toluol, deren kritische Lösungstemperatur mit — 40° bzw. — 50° dicht beieinander liegen, völlig unterschiedlich in Bezug auf die Quellung.

E. Wertung der verschiedenen Meßverfahren gegeneinander

Wir halten das Verfahren der isothermen Destillation schon deshalb für das zuverlässigste, weil es bei auf- und absteigender Temperatur völlig gleiche Werte liefert. Ein zahlenmäßiger Vergleich der verschiedenen Verfahren ist allerdings nur an den Löslichkeitskurven von Polymerisaten mit durchlaufendem Netzwerk möglich.

Die Messung der Temperatur beginnender Trübung ist nur an polymerisatarmen Quellungen zuverlässig, die bei höherer Temperatur wirklich klar werden, während die polymerisatreichen stets etwas trübe bleiben. So beträgt der Unterschied zwischen diesen beiden Meßverfahren im System Polystyrol—Methylazetat — es ist leider das einzige Polystyrol-System, das zu einem Vergleich herangezogen werden kann — weniger als 2 Grundmolprozent bei Polymerisatgehalten zwischen 20 und 40 Grundmol%. In den Polyacrylestersystemen steigt dagegen der Fehler auf 5 bis 12%, noch dazu bei viel flacherem Temperaturverlauf, aber hier betragen die Polymerisatgehalte auch etwa 45 bis 85 Grundmolprozent.

Durch mechanische Trennung haben wir nur bei dem guten Lösungsmittel Chloroform Werte erhalten, die wenig von den Destillationswerten abwichen, nämlich 3 und sogar nur 1 Grundmolprozent bei Polyacrylester bzw. bei Polystyrol. Bei schlechten Lösungsmitteln ist aber die Differenz viel größer; im System Polystyrol-Methylazetat (kritische Lösungstemperatur +55°C) ist die Flüssigkeitsaufnahme sogar um etwa 25 Grundmolprozent hinter dem Destillationswert zurückgeblieben, vielleicht weil das Gleichgewicht doch noch nicht eingestellt war. Schon beim Äthylazetat (kritische Lösungstemperatur — 17° C) beträgt der Fehler meist nur noch etwa 3 Grundmolprozent und wird erst bei sehr weitmaschiger Vernetzung größer.

F. Die Bestimmung der zur durchgehenden Vernetzung nötigen Mindestmenge an Vernetzer

Hierüber gibt eine Messung der spezifischen Viskosität dünner Lösungen Aufschluß. Mit steigendem Gehalt an Vernetzer steigt in diesen noch vollständig löslichen, also noch nicht durchgehend vernetzten Polymerisaten die Kettenlänge und

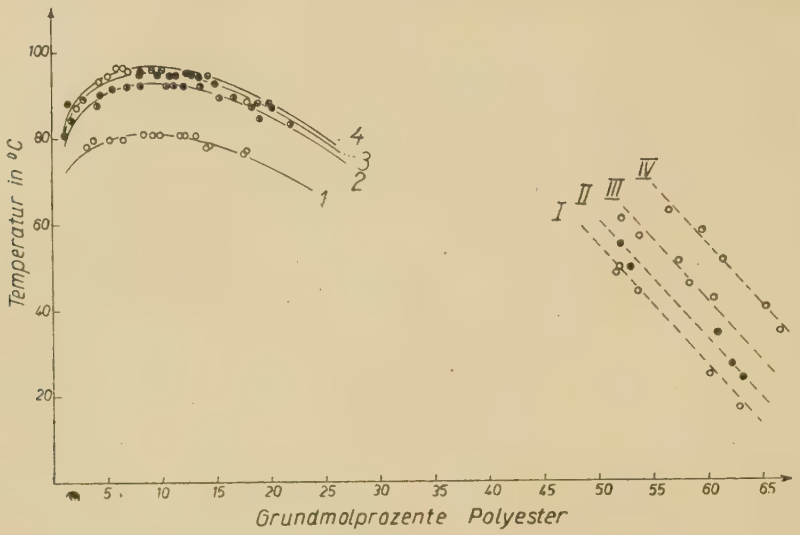


Abb. 11 Löslichkeitskurve Isopropylalkohol—Polyester mit verschiedenem Vernetzergehalt MDS

1	unvernetzter Polyester (P = 1300)	I	+ 0,49%
2	+ 0,0059% (P = 1360)	II	+ 3,28%
3	+ 0,0252% (P = 1760)	III	+ 4,14%
4	+ 0,0611% (P = 2320)	IV	+ 5,92%
	+ 0,106% (P = 3000)		

damit die Viskosität ein wenig an. Sobald jedoch das Polymerisat durchgehend vernetzt und daher nicht mehr unbeschränkt löslich ist, nimmt die Viskosität kräftig zu, möglicherweise nur, weil kleine Teilchen gequollenen Gels entstehen. Bei nur wenig höherem Vernetzergehalt läßt sich eine homogene Lösung nicht mehr herstellen.

Das Polystyrol wurde in Toluol, Benzol, Äthylenchlorid, Oxalsäurediäthylester, Salizylsäurediäthylester, Äthylazetat, Butylazetat, Benzylazetat bei 25° C in einer

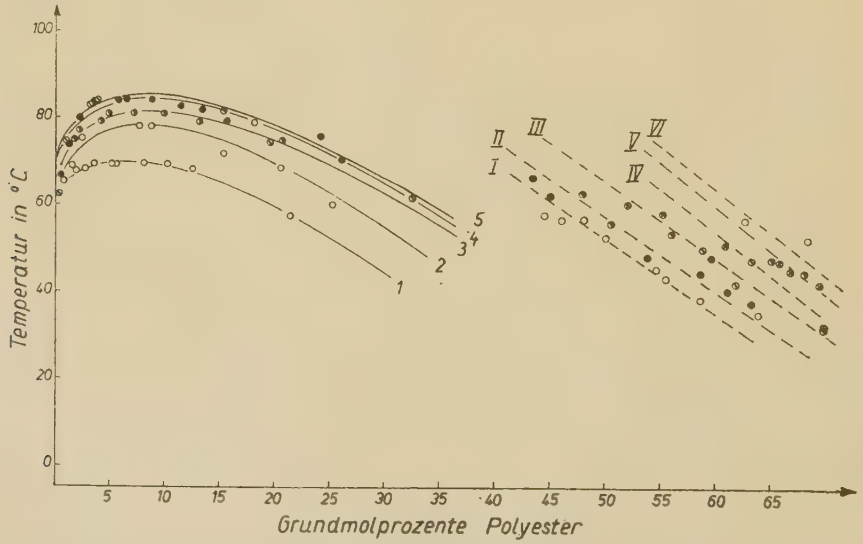


Abb. 12 Löslichkeitskurve Methylcyklohexanol—Polyester mit verschiedenem Vernetzergehalt MDS

1	unvernetzter Polyester (P = 1300)	I	+ 0,49%
2	+ 0,0059% (P = 1360)	II	+ 1,57%
3	+ 0,0252% (P = 1760)	III	+ 3,28%
4	+ 0,0611% (P = 2320)	IV	+ 4,14%
5	+ 0,106% (P = 3000)	V	+ 5,94%
		VI	+ 8,02%

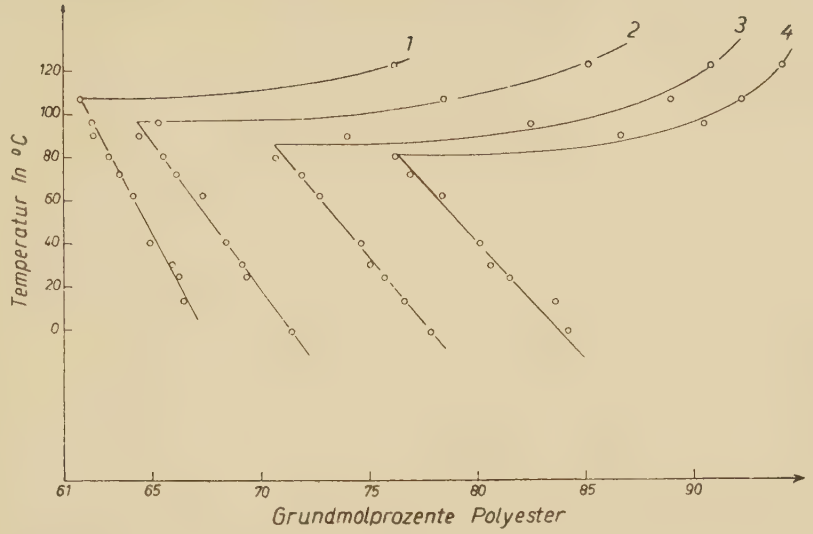


Abb. 13 Quellungskurve Valeriansäure—Polyester mit verschiedenem Vernetzergehalt MDS
1 + 0,49% 2 + 1,57% 3 + 4,14% 4 + 5,92% 5 + 8,02%

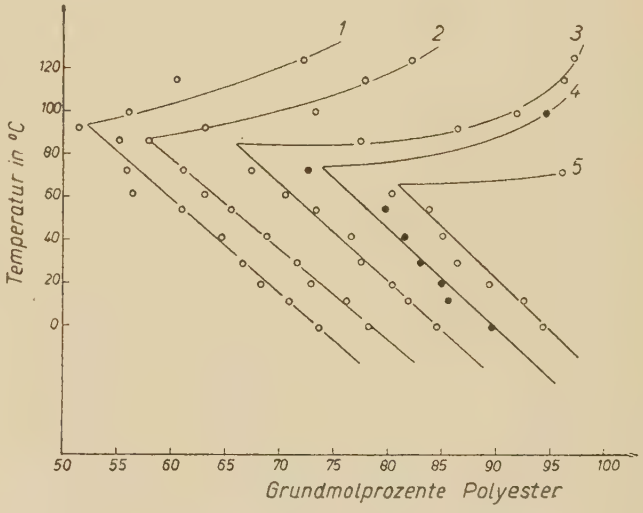


Abb. 14 Quellungskurve Isopropylalkohol — Polyester mit verschiedenem Vernetzergehalt MDS

1 + 0,49%
2 + 1,57%
3 + 4,14%
4 + 5,92%
5 + 8,02%

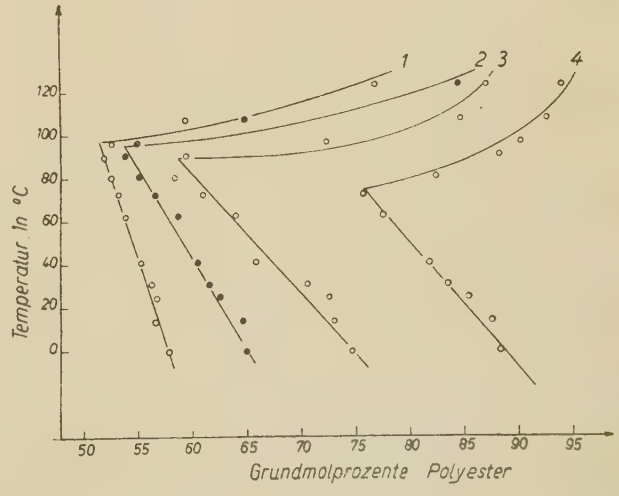


Abb. 15 Quellungskurve Methylcyklohexanol—Polyester mit verschiedenem Vernetzergehalt MDS

1 + 0,49%
2 + 1,57%
3 + 4,14%
4 + 8,02%

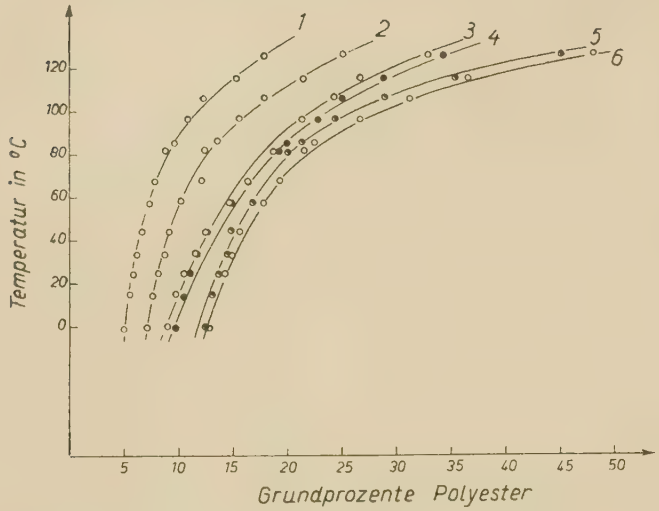


Abb. 16 Quellungskurve Chloroform—Polyester mit verschiedenem Vernetzergehalt MDS

1 + 0,49%
2 + 1,57%
3 + 4,14%
4 + 5,92%
5 + 8,02%
6 + 9,75%

Konzentration von 2 g/l untersucht. Die Viskosität nimmt stark zu, wenn der Gehalt an Divinylbenzol 0,13 Gew.% überschreitet. Beim Polymethacrylester, der nur in seiner Lösung in Chloroform untersucht wurde, liegt die gleiche Grenze bei 0,218 Gew.% Maleinsäurediallylester.

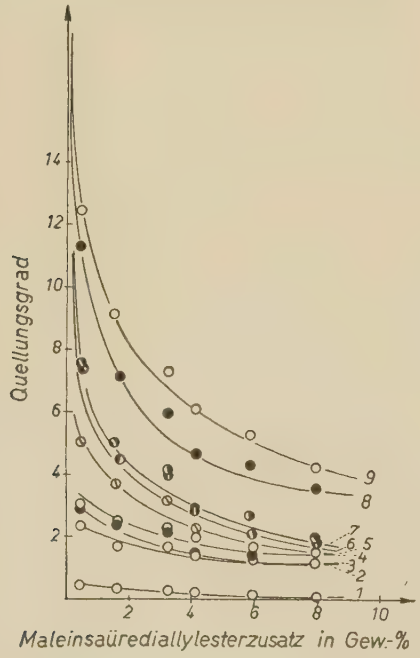


Abb. 17 Quellung vernetzter Polyester (bestimmt durch mechanische Trennung)

1 Toluol
2 Malonsäurediäthylester
3 Dioxan
4 Benzol
5 Nitrobenzol
6 Äthylazetat
7 Methylazetat
8 Äthylenchlorid
9 Chloroform

Abweichend ist das Verhalten des Methylazetats bei 35° C als Lösungsmittel für Polystyrol. Schon in Polymerisaten, die mehr als 0,06 Gew.% Divinylbenzol enthalten, nimmt die Viskosität plötzlich zu. Wahrscheinlich fällt die angewandte Konzentration von 2 g/l bereits in das heterogene Gebiet, was insbesondere deswegen wahrscheinlich erscheint, weil die kritische Lösungstemperatur ungewöhnlich stark ansteigt (vergl. weiter oben). Wir haben vergeblich nach einer Substanz gesucht, die sich ähnlich wie das Methylazetat verhält.

G. Geometrische Berechnung der Maschengröße

Im folgenden wollen wir versuchen, rein geometrisch die Größe einer Zelle des Netzwerks zu berechnen. Daraus ergibt sich dann die bei völliger Streckung der Netzbögen mögliche maximale Quellung, abhängig vom Vernetzergehalt, und die zur Erzeugung eines durchgehenden Netzwerks nötige Mindestmenge an Vernetzer.

Wir legen die Anordnung des Diamant-Gitters zugrunde. Jedes tetrafunktionelle Vernetzermolekül sei durch ein C-Atom dargestellt, dessen 4 Valenzen den 4 Netzbögen entsprechen. Die Elementarzelle dieses Gitters ist ein Kubus mit der Kantenlänge a; er enthält 8 Vernetzermoleküle und 16 Netzbögen.

Aus einer einfachen geometrischen Betrachtung ergibt sich die Länge eines Netzbogens l, das ist der Abstand von einem Vernetzermolekül zum nächsten, zu

$$l = a\frac{\sqrt{3}}{4} \qquad [1]$$

Andererseits beträgt

$$l = \varphi_2^{1/3} \cdot P_c \qquad [2]$$

(φ_2 = Volumen des kubusförmig gedachten Grundmoleküls, P_c = Anzahl der Grundmoleküle im Netzbogen), und daraus ergibt sich mit [1]

$$a = \frac{4\varphi_2^{1/3}}{\sqrt{3}} \cdot P_c \qquad [3]$$

Offenbar beträgt nun das Volumen der Elementarzelle mit völlig ausgestreckten Netzbögen

$$V_{max} = a^3 = \frac{64\varphi_2}{\sqrt{3^3}} \cdot P_c^3 \qquad [4]$$

und das Volumen V_2 der darin enthaltenen 16 Netzbögen

$$V_2 = 16 \cdot \varphi_2 \cdot P_c. \qquad [5]$$

Daraus erhält man für den maximalen Quellungsgrad $Q_{max} = \frac{V_{max}}{V_2}$ den Wert

$$Q_{max} = \frac{4}{\sqrt{3^3}} \cdot P_c^2. \qquad [6]$$

Weiter sind im Elementarbereich n_2' Grundmoleküle und n_1 Lösungsmittelmoleküle enthalten.

Es gilt offenbar

$$n'_2 = 16 P_c \qquad [7]$$

und

$$n_1 = \frac{V_1}{\varphi_1} = \frac{V_{max} - V_2}{\varphi_1} \qquad [8]$$

(φ_1 und V_1 = Volumen eines Lösungsmittelmoleküls bzw. des Lösungsmittels im Elementarbereich).

Damit erhält man bei völlig gestreckten Netzbögen (max. Quellung)

$$x'_{2min} = \frac{n'_2}{n'_2 + n_1} = \frac{16 P_c \cdot \varphi_1}{16 P_c \cdot \varphi_1 + 64 \cdot 3^{-2/3} \cdot P_c^3 - 16 P_c \cdot \varphi_2} \qquad [9]$$

oder wenn $\varphi_1 = \varphi_2$

$$x'_{2min} = \frac{3^{3/2}}{4} \frac{1}{P_c^2} = \frac{1}{Q_{max}} \qquad [10]$$

Weil schließlich 8 Vernetzermoleküle auf 16 Netzbögen kommen, wird

$$x_{vern} = \frac{8}{16 P_c + 8} = \frac{1}{2 P_c + 1} \approx \frac{1}{2 P_c}; \qquad [11]$$

$$P_c = \frac{1 - x_{vern}}{2 x_{vern}} \approx \frac{1}{2 x_{vern}} \quad (11)$$

(x_{vern} = Molenbruch des Vernetzers in der Mischung mit dem Monomeren, also ohne Berücksichtigung des Lösungsmittels.)

Offenbar ist zur Erzeugung einer durchgehenden Vernetzung mindestens ein derartiger Molenbruch des Vernetzers x_{vern} nötig, daß

$$P_c = P \text{ oder } x_{overn} = \frac{1}{2P} \qquad [12]$$

wird, wobei unter P der Polymerisationsgrad des vernetzerfreien Polymerisats, hergestellt unter den gleichen Versuchsbedingungen, verstanden sei.

Nach unseren viskosimetrischen Messungen ist der so berechnete Mindestvernetzergehalt nur in der Größenordnung richtig, tatsächlich braucht man 2- bis 3mal mehr Vernetzer.

Mindestvernetzergehalt	Styrol P = 1030	Methacrylester P = 1360
viskosimetrisch Gew.%	0,13	0,22
viskosimetrisch Molenbruch	$0{,}10 \cdot 10^{-2}$	$0{,}11 \cdot 10^{-2}$
berechnet nach Gl. (12) Molenbruch	$0{,}049 \cdot 10^{-2}$	$0{,}037 \cdot 10^{-2}$

H. Die Phasen-Beziehungen

Wie die Versuchsergebnisse erkennen lassen, beobachtet man bei unvernetzten Polymerisaten und solchen mit so geringen Vernetzerzusätzen, daß noch kein durchgehendes Netzwerk sich bildet, vollständige Löslichkeitskurven mit dem kritischen Lösungspunkt im Maximum. Bei höheren Vernetzerzusätzen, d. h. bei durchgehendem Netzwerk, beobachtet man mit gutem Lösungsmittel nur die Quellungskurve: mit steigender Temperatur nimmt der Gehalt des im Gleichgewicht befindlichen Polymerisates an Polymerem zu, das gequollene Gel entquillt mehr oder weniger. Schließlich beobachtet man bei Polymerisaten mit durchgehendem Netzwerk bei schlechten Lösungsmitteln eine Überlagerung der Quellungskurve und der Löslichkeitskurve mit einem ziemlich scharfen Schnittpunkt. Während beim Fehlen eines durchgehenden Netzwerks längs der Löslichkeitskurve zwei Phasen, die beide Polymeres enthalten, im Gleichgewicht miteinander stehen, besteht bei durchgehendem Netzwerk sowohl längs der Quellungskurve als auch der Löslichkeitskurve die eine Phase stets aus dem reinen Lösungsmittel. Im folgenden mag vom Standpunkte der Phasenlehre der Übergang von dem einen Kurventyp auf den anderen untersucht werden.

Mit steigendem Zusatz an Vernetzer werden die Ketten des Polymerisates zunächst verlängert werden und dann ein durchgehendes Netzwerk bilden. In dieser Betrachtungsweise ist offenbar die unendlich lange lineare Kette einem durchgehenden Netzwerk mit unendlich großer Maschenlänge gleichwertig, so daß man zu folgendem Schema gelangt:

Lineare Ketten → unendlich lange lineare Ketten = unendlich weite Maschen → enge Maschen.

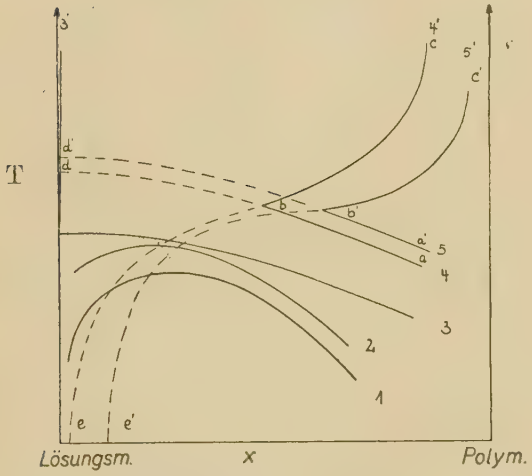


Abb. 18 Überlagerung der Quellungskurve durch die Löslichkeitskurve (schem. Darstellung)

In der Abb. 18 bedeute die Kurve 1 eine Löslichkeitskurve des vernetzerfreien Polymerisates, die Kurve 2 eine solche eines Polymerisates mit wenig Vernetzergehalt ohne durchgehendes Maschenwerk. Es ist nun aus der Erfahrung dieser und früherer[2]) Arbeiten und aus der Theorie[3]) bekannt, daß die kritische Temperatur T_K mit steigender Kettenlänge rasch einem Grenzwert zustrebt. Für die kritische Zusammensetzung x'_{2kr} läßt sich dagegen theoretisch nur die Aussage machen, daß für unendlich lange Ketten die kritische Zusammensetzung sehr viel langsamer gegen Null strebt, nämlich $x'_{2kr} \sim P^{-1/2}$ für $z = 4$ bis $x'_{2kr} \sim P^{-1/4}$ für $z = 2{,}1$ (z = Koordinationszahl)[3]). Experimentell wurden früher sehr kleine kritische Zusammensetzungen[1]), [2]) gefunden, wenngleich in unseren Versuchen eine wesentliche Abnahme nicht beobachtet werden konnte. Das wäre im Einklang mit der Theorie verständlich, wenn die Zusammensetzung mit wachsender Kettenlänge langsamer gegen 0 strebt als die kritische Temperatur gegen ihren Grenzwert. Man wird also annehmen dürfen, daß die kritischen Punkte mit steigendem Vernetzergehalt sich auf der in Abb. 18 punktiert angedeuteten Kurve gegen $x'_{2kr} = 0$ und $T_{kr} = T_{kr0}$ bewegen. Die dazugehörige Löslichkeitskurve für unendlich lange lineare Ketten ist die Kurve 3.

Die Kurve 3 gehört jedoch gleichzeitig in die Reihe der durchgehend vernetzten Polystyrole. Die Kurven 4 und 5 stellen Löslichkeitskurven für Polymerisate dar mit immer engerem Maschenwerk. Über das Ausmaß, in dem diese Kurven zu höheren Temperaturen verschoben werden, wollen wir keine Aussage machen.

Zu jedem durchgehend vernetzten Polymerisat gehört aber außerdem eine Quellungskurve, z. B. zu der Löslichkeitskurve 4 die Quellungskurve 4′ usw. Mit wachsendem Vernetzergehalt verschiebt sich die Quellungskurve zu tieferen Temperaturen. Zu der Löslichkeitskurve 3, also der Grenzkurve zwischen den linearen und vernetzten Ketten, dürfte die Quellungskurve 3′ gehören, welche in die Temperaturachse fällt.

Die Löslichkeitskurve, sowohl wie die Quellungskurve trennt ein Ein-Phasengebiet von einem Zwei-Phasengebiet. Diese Gebiete überschneiden sich teilweise. Immer wenn ein Zustandspunkt in ein Zwei-Phasengebiet entweder des Quellungsgleichgewichtes oder des Löslichkeitsgleichgewichtes fällt, treten 2 Phasen auf. Mit anderen Worten: Die Quellungskurve 4′ und die Löslichkeitskurve 4 beispielsweise sind nur stabil von ab bzw. bc, dagegen instabil von bd bzw. be.

J. Die Quellungskurve

Eine quantitative Formel zur Beschreibung des Quellungsgleichgewichtes ist von Flory und Rehner[9]) und von W. Kuhn, R. Pasternack und H. Kuhn[10]) angegeben worden. Nach diesen Autoren*) lautet die Entropieänderung beim Quellen

$$\Delta S = -Rn_1 \ln x_1' - {}^3/_2 Rv(x'^{-2/3}_2 - 1) - R \cdot v \ln x'_2 \quad [13]$$

[9]) Flory, P. J. und J. Rehner, J. of chem. Phys. 11, 512 (1943); 11, 521 (1943).

[10]) Kuhn, W., R. Pasternack und H. Kuhn, Helv. chim. acta Vol. 30 (1947).

*)Der dritte Summand $-Rv \ln x'_2$ fehlt bei Flory und Rehner infolge eines Rechenfehlers, zum erstenmal in deren Gleichung II 4. Der von Kuhn und Mitarbeitern ausführlich diskutierte kleine Unterschied in den zu Grunde liegenden Modellen führt also am Ende doch zu der gleichen Entropieformel.

Hierin bedeutet:

n_1 = Anzahl der Moleküle Lösungsmittel,

ν = Anzahl der Netzbögen des Polymerisats,

$n'_2 = \nu . P_c$ = Anzahl der Grundmoleküle des Polymerisats,

P_c = Anzahl der Grundmoleküle im Netzbogen.

$x'_1 = \frac{n_1}{n'_2+n_1}$ und $x'_2 = \frac{n'_2}{n_1+n'_2}$ vergl. a. o. S. 85

Aus [13] erhält man durch Differentiation nach n_1 den partiellen Wert

$$\frac{\delta \Delta S}{\delta n_1} = -R\left[ln\,(1-x'_2)+x'_2+\frac{1}{P_c}\cdot x'^{1/3}_2\right]-R\frac{x'_2}{P_c}. \quad [14]$$

Nehmen wir weiter mit Flory[11]) und Huggins[12]) an

$$\Delta H_1 = \mu R T x'^2_2 = (\alpha+\frac{\beta}{T}) R T x'^2_2, \quad [15]$$

wobei β einen Energieanteil bedeutet, während die Bedeutung von α unklar ist, so kann man das Quellungsgleichgewicht beschreiben durch

$$\Delta H_1 - T\Delta S_1 = 0 \quad \text{oder} \quad \frac{1}{T} = \frac{\Delta S_1}{\Delta H_1} \quad [16]$$

Damit ist bereits der gesuchte Zusammenhang zwischen der Temperatur und der gesättigten Gelphase angegeben. Einsetzen von [15] und [14] in [16] ergibt

$$\frac{\alpha}{\beta} = -\frac{1}{\beta}\left[\frac{ln\,(1-x'_2)}{x'^2_2}+\left(1-\frac{1}{P_c}\right)\cdot\frac{1}{x'_2}+\frac{1}{P_c}\cdot x'^{-5/3}_2\right]. \quad [17]$$

Wir wollen prüfen, ob diese Beziehung den experimentellen Werten genügt und gegebenenfalls mit welchen Konstanten P_c, α und β. Gl. [17] läßt sich auch in der Form schreiben

$$= -\frac{\alpha}{\beta}-\frac{1}{\beta}\left[\frac{ln\,(1-x'_2)}{x'^2_2}+\frac{1}{x'_2}\right]-\frac{1}{\beta}\left[x'^{-5/3}_2-\frac{1}{x'_2}\right]\frac{1}{P_c}, \quad [18]$$

$$= -\frac{\alpha}{\beta}-\frac{1}{\beta}f'(x'_2)-\frac{1}{\beta}f''(x'_2)\frac{1}{P_c}. \quad [19]$$

Man erhält also eine Schar von Geraden, wenn man 1/T gegen $1/P_c$ mit dem Parameter x'_2 aufträgt, wobei $\alpha = 0$ und $\beta = 1$ gesetzt wurde.

Man bildet nun aus experimentellen Werten z. B. das Verhältnis

$$\left(\frac{1}{T}_{x=0,5}-\frac{1}{T}_{x=0,2}\right)\cdot\left(\frac{1}{T}_{x=0,5}-\frac{1}{T}_{x=0,12}\right) = g \quad [20]$$

Die gewählten x-Werte liegen so, daß sie einem Punkt am Anfang, in der Mitte und am Ende des Meßbereiches entsprechen.

Bildet man das gleiche Verhältnis nach Gl. [17], so fallen α und β heraus. Wenn man jetzt den gefundenen Wert des Verhältnisses g aus den eben erwähnten Geraden der Gl. [19] zu entnehmen versucht, so erkennt man, daß das nur bei einem ganz bestimmten Wert von $1/P_c$ möglich ist. Untersuchen wir z. B. die Quellung des mit 0,48 Gew. % Divinylbenzol vernetzten Polystyrols in Chloroform, so finden wir aus den Versuchen g = 0,475. Auf der Geradenschar ist dieser Wert g nur bei $1/P_c$ = 0,025 möglich. Es ist dann leicht, β und α aus 2 beliebigen experimentellen Werten von x'_2 nach Gl. [19] zu bestimmen.

Tabelle 1

Vernetzerzusatz in Prozent	P_c geometrisch	P_c aus Quellungsmessungen	β	$-\alpha/\beta$
a) Polystyrol-Chloroform				
0,48% DVB	130	40	$-1{,}32\cdot10^3$	$2{,}97\cdot10^{-3}$
1,16% „	53	13,3	$-3{,}32\cdot10^3$	$2{,}75\cdot10^{-3}$
b) Polyester-Chloroform				
0,49% MDS	201	200	$-0{,}56\cdot10^3$	$3{,}41\cdot10^{-3}$
1,57% „	53	57	$-1{,}13\cdot10^3$	$2{,}96\cdot10^{-3}$
4,14% „	23	23	$-2{,}24\cdot10^3$	$2{,}71\cdot10^{-3}$
5,92% „	17	17	$-2{,}29\cdot10^3$	$2{,}73\cdot10^{-3}$
8,02% „	12	10	$-2{,}89\cdot10^3$	$2{,}71\cdot10^{-3}$
9,75% „	10	8	$-2{,}72\cdot10^3$	$2{,}75\cdot10^{-3}$
c) Polyester-Valeriansäure				
1,57% MDS	53	57	$-3{,}17\cdot10^3$	$3{,}01\cdot10^{-3}$
5,92% „	17	17	$-3{,}21\cdot10^3$	$3{,}11\cdot10^{-3}$
8,02% „	12	10	$-4{,}96\cdot10^3$	$3{,}06\cdot10^{-3}$
d) Polyester-Isopropylalkohol				
0,49% MDS	201	200	$-1{,}60\cdot10^3$	$3{,}22\cdot10^{-3}$
1,57% „	53	57	$-2{,}10\cdot10^3$	$3{,}16\cdot10^{-3}$
4,14% „	23	23	$-3{,}24\cdot10^3$	$3{,}11\cdot10^{-3}$
e) Polyester-Methylzyklohexanol				
0,49% MDS	201	200	$-1{,}81\cdot10^3$	$3{,}15\cdot10^{-3}$
1,57% „	53	57	$-2{,}52\cdot10^3$	$3{,}06\cdot10^{-3}$
4,14% „	23	23	$-4{,}66\cdot10^3$	$2{,}94\cdot10^{-3}$
8,02% „	12	10	$-3{,}54\cdot10^3$	$3{,}19\cdot10^{-3}$

Die Tab. 1 enthält die so ermittelten Werte von P_c und zum Vergleich auch die geometrischen nach Gl. [11] errechneten Werte, ferner die Konstanten α und β.

Bei den Polyacrylestern mit 0,49 bis 5,92 % Vernetzer stimmt der aus der Quellung in Chloroform und der geometrisch errechnete P_c-Wert überein. Erst für die sehr eng vernetzten Polymerisate mit 8,02

[11]) Flory, P. J., J. of chem. Phys. **10**, 51 (1942).
[12]) Huggins, M. L., J. of chem. Phys. **46**, 151 (1942).

und 9,75% Vernetzer kann man aus der Quellungskurve keinen P_c-Wert mehr errechnen, weil in der Geradenschar kein P_c-Wert zu finden ist, der dem experimentellen Verhältnis g nach Gl. [20] entsprechen würde. Immerhin läßt sich mit dem geometrischen Wert P_c noch eine recht befriedigende Übereinstimmung erzielen. — Bei den schlechten Lösungsmitteln ist der P_c-Wert aus der Quellungskurve ungenauer zu bestimmen, weil die Kurve nur über ein kurzes Stück und noch dazu nur bei höheren Temperaturen bei starker Entquellung (vergl. S. 91) bekannt ist. Es scheint, daß auch hier die aus der Quellung bestimmten mit den geometrisch berechneten P_c-Werten übereinstimmen, mindestens läßt sich die Quellungskurve mit den geometrischen P_c-Werten gut wiedergeben.

Anders verhalten sich die Polystyrole. Um die Quellungskurven in Chloroform darstellen zu können, muß man bereits bei 0,48 und 1,16% Vernetzer einen P_c-Wert verwenden, der nur $^1/_3$ bis $^1/_4$ des geometrisch errechneten Wertes ausmacht. Für höhere Vernetzungen müßte P_c kleiner als 1 werden, was offenbar unsinnig ist. Umgekehrt müßte man bei den schlechten Lösungsmitteln einen um so höheren Wert für P_c einsetzen, je höher die Vernetzung ist; schon bei 1,16% Vernetzer ergibt sich $P = \infty$.

Die Gleichung von Flory und Rehner versagt also beim Polystyrol weitgehend, während sie das Verhalten der Polyacrylester vorzüglich wiedergibt.

Zur Ableitung ihrer Quellungsgleichung haben Flory und Rehner folgende Formel von Flory über die Entropieänderung beim Lösen unvernetzter Polymerisate verwandt

$$\Delta S_1 = -R(ln(1-x'_2)+x'_2). \qquad [21]$$

Es liegt nahe, an dieser Stelle in die Rechnung die wohl bessere Formel von Miller einzuführen:

$$\Delta S_1 = -R[ln(1-x'_1) - \frac{z}{2} ln(1-\frac{2}{z}(1-\frac{1}{P_c})x'_2), \qquad [22]$$

(z = Koordinationszahl). Die eben geschilderten Schwierigkeiten werden jedoch hierdurch nicht nennenswert vermindert, weshalb wir hier von der Verwendung dieser Gleichung, die noch eine Konstante z mehr enthält, absehen.

Wir wollen weiter die Konstanten α und β betrachten. Wenig verständlich ist der enorm große Zahlenwert von β, den man verwenden muß, um der Beobachtung mit Gl. [17] gerecht zu werden. $\beta \cdot R$ bedeutet, wie aus Gl. [15] hervorgeht, die partielle Lösungswärme und liegt bei den sehr schwach vernetzten Polymerisaten zwischen 2000 und 7000 cal/Grundmol; das sind Werte, die in der Größenordnung der Verdampfungswärme niedermolekularer Flüssigkeiten liegen und keineswegs den Wärmetönungen bei der Lösung zweier Flüssigkeiten entsprechen.

Vielleicht läßt sich der kleine Wert von α besser verstehen. Gehen wir zurück auf Gl. [15] und differenzieren wir nach der Temperatur

$$\frac{d\Delta H_1}{dT} = 2R\alpha x'_2 = c_1 - c_{10} \qquad [23]$$

so sollte dieser nach Kirchhoff gleich der Differenz zwischen der spez. Wärme des reinen Lösungsmittels c_{10} und dem partiellen Wert der spez. Wärme des Lösungsmittels im Gel c_1 sein. Diese Differenz sollte verschwinden, wenn die spez. Wärme des Gels oder der Lösung sich additiv aus den spez. Wärmen des Lösungsmittels und des Polymerisats zusammensetzt; es ist daher verständlich, wenn die Differenz sehr klein ist. Obwohl α klein gegen β ist, kann es offensichtlich weder in Gl. [15], [17] noch in Gl. [18] vernachlässigt werden. Das gilt auch, wenn man an Stelle von Gl. [21] die gut begründete Millersche Entropieformel [22] verwendet. Daraus könnte man schließen, daß α dessen Bedeutung z. Zt. wohl noch nicht ganz sicher erkannt ist, auch eine Enthalpie, und nicht nur eine Entropie darstellt.

Die Größe α/β bestimmt die Temperatur, bei der eine starke Entquellung einsetzt. Es wird nämlich der zweite Summand in Gl. [17] zwischen $x'_2 = 0{,}2$ bis 0,3 gleich Null, abgesehen von ganz weitmaschigen Vernetzungen. Bemerkenswerterweise ist $-\alpha/\beta \approx 1/T_E$, wobei T_E die Einfriertemperatur der reinen Polymerisate bedeutet. Unabhängig von der Güte des Lösungsmittels entquillt das Gel stark etwa bei der Einfriertemperatur. Allerdings wären zu einer Verallgemeinerung dieser Feststellung wohl noch weitere Messungen nötig.

K. Löslichkeitskurven

Es liegt nahe, die Koordinaten der kritischen Punkte der Löslichkeitskurven nach den gleichen Formeln (ausschließlich des für das Maschenwerk kennzeichnenden Gliedes) zu berechnen, die für die Quellungskurven verwandt wurden, obwohl diese Berechnung der kritischen Koordinaten bereits früher[3]) als untauglich fest-

gestellt wurde. Man erhält so z. B. aus der Abhängigkeit der kritischen Temperatur vom Polymerisationsgrad für α und β Werte, die mit den oben aufgeführten aus den Quellungskurven berechneten nicht übereinstimmen. Das überrascht um so weniger, als die Berechnung der kritischen Koordinaten sehr empfindlich für kleine Varianten der verwendeten Gleichung ist. Dazu kommt, daß der ohnehin unsichere (siehe oben) Polymerisationsgrad nur etwa im Verhältnis 1:2 variiert werden kann. Wir sehen daher von einer Berechnung, die mit der Millerschen Entropieformel [22] und der Enthalpieformel [15] vorzüglich gelingt[13]), an dieser Stelle ab.

Zusammenfassung

Mit Hilfe der folgenden Verfahren
a) der Bestimmung der Temperatur der beginnenden Trübung,
b) der isothermen Destillation und
c) der mechanischen Trennung der beiden Phasen
wurde das 2-Phasen-Gleichgewicht der Mischpolymerisate aus Styrol und Divinylbenzol, bzw. Methacrylsäuremethylester und Maleinsäurediallylester mit verschiedenen Lösungsmitteln bei allen Temperaturen zwischen 0° und 125° C (Verfahren c) nur bei 20° C) experimentell bestimmt. Untersucht wurden besonders die schlechten Lösungsmittel Methylazetat, Äthylazetat und Malonsäurediäthylester gegenüber dem Polystyrol und Isopropylalkohol, Valeriansäure und Methylcyklohexanol gegenüber dem Polymethacrylsäuremethylester und das gute Lösungsmittel Chloroform bei beiden Polymerisaten. Je nach dem Gehalt an Vernetzer sind die Polymerisate unbeschränkt löslich oder begrenzt quellbar, je nach dem Lösungsmittel unbeschränkt oder beschränkt löslich.

An beschränkt löslichen Polymerisaten erhält man mit dem Verfahren a) die ganze Löslichkeitskurve, die kritische Temperatur steigt mit dem Vernetzergehalt. Das gilt für Polymerisate mit Vernetzergehalten bis zu 0,13% Divinylbenzol bzw. 0,218% Maleinsäurediallylester; diese Grenze ergibt sich auch durch einen deutlichen Anstieg der spezifischen Viskosität dünner Lösungen.

Polymerisate mit höherem Vernetzergehalt, untersucht nach dem Verfahren b), entquellen mit Chloroform bei steigender Temperatur sehr stark, z. B. zwischen 25 und 130° C von einem Grundmolenbruch von etwa 0,1 auf einen solchen von 0,6. Diese Quellungskurve wird bei den schlechten Lösungsmitteln offenbar von der Löslichkeitskurve mit ihrem polymerisatreichen Ast geschnitten; daher quillt mit steigender Temperatur das Polymerisat zunächst auf, um dann wieder stark zu entquellen. — Die Phasengleichgewichte werden im einzelnen diskutiert.

Die Quellungskurve läßt sich bei Polymethacrylsäureester vorzüglich mit einer von Flory und Rehner und von W. Kuhn und Mitarbeitern angegebenen Gleichung wiedergeben. Insbesondere stimmt der aus den Quellungsmessungen zu entnehmende Polymerisationsgrad einer Netzkette P_e vorzüglich mit dem geometrisch, unter der Annahme einer diamantartigen Struktur, aus dem Vernetzergehalt berechneten Wert überein (der allerdings nur ein Drittel des viskosimetrisch bestimmten Wertes ausmacht). Weiter läßt sich die Wechselwirkungskonstante $\mu = \alpha + \beta/T$ zahlenmäßig angeben; β liegt zwischen $-0{,}5 \cdot 10^3$ und $-5 \cdot 10^3$ etwas unterschiedlich mit dem Vernetzergehalt auf einen Grenzwert ansteigend. Ähnlich ändert sich α zwischen 1,5 und 15, so daß α/β nahezu konstant etwa gleich $3 \cdot 10^{-3}$ wird. — Dieser Wert gibt die reziproke Temperatur der starken Entquellung an. — Die Quellung des Polystyrols läßt sich dagegen nicht zufriedenstellend berechnen.

An einer größeren Zahl von Lösungsmitteln ließ sich zeigen, daß die Quellung (untersucht bei 25° C) nach dem Verfahren c) mit steigender kritischer Lösungstemperatur abnimmt.

[13]) Jenckel, E. und J. Delahaye, Z. f. Naturf. im Druck.

Aus dem Institut für vegetative Physiologie der Johann-Wolfgang-Goethe-Universität, Frankfurt am Main

Untersuchungen über Desoxyribonucleinsäure und Clupein in der Ultrazentrifuge unter Verwendung einer neuen Universalregistriermethode

Von Berthold H. Daimler (Kassel-Bettenhausen)

II. Teil: Die Ultrazentrifugenanlage, Untersuchungen über Desoxyribonucleinsäure und Clupein *)

Mit 18 Abbildungen

(Eingegangen am 14. Januar 1952)

Die Untersuchungen wurden mit Hilfe einer neuen schlierenoptischen Registriermethode ausgeführt, über die im ersten Teil dieser Arbeit berichtet worden ist. Für die Arbeiten stand eine Ultrazentrifuge vom luftgetriebenen Typ zur Verfügung, die von der Phywe A. G., Göttingen (25), geliefert wurde.

An dem Aufbau der Ultrazentrifugenanlage wurden einige Änderungen vorgenommen, um die Durchführung und Auswertung der Versuche zu erleichtern. So wurde aus Gründen der Sicherheit die Kammer mit dem Zentrifugenrotor in eine Grube unter Kellerbodenniveau eingebaut. Damit beim Versagen des Antriebes für den Preßluftkompressor an der Turbine kein Schaden entstehen konnte, wurde eine aus mehreren Flaschen bestehende Preßluftreservebatterie derart angeschlossen, daß wenigstens die zum Lagern von Turbine und Rotor dienende Preßluft von vorgeschriebenem Druck automatisch aufrechterhalten blieb. (Vergl. Abb. 1a, Teil I). Die Antriebsleistung wurde so eingestellt, daß nach 10 min 40000 U/min, nach 15 min eine Drehzahl von 50000 U/min (Höchstdrehzahl) erreicht wurde. Der mit einem elektrischen Kontakt zur Steuerung eines Drehzahlreglers versehene mechanische Tourenzähler wurde mit weiteren elektrischen Kontakten versehen, die bei geringfügiger Unter- oder Überschreitung der Nenndrehzahl eine batteriegespeiste

*) I. Teil: Kolloid-Z. 127, 8 (1952).

Warnanlage einschalteten. Der optische Strahlengang wurde überall so abgeschirmt, daß der Versuchsraum nicht verdunkelt werden mußte. Für zusätzlich angefertigte Meßzellen hat sich als Werkstoff Duraluminium und für die auswechselbaren sektorförmig ausgeschnittenen Kernstücke verschiedener Stärke Igelit gut bewährt.

Die vorhandene umlaufende Ölpumpe reichte nur zur Aufrechterhaltung eines Vakuums von 0,1 bis 0,05 mm Hg aus. Nachdem die Luft aus der Rotorkammer abgesaugt war, wurde für die Dauer des Versuchs H_2 bei einem Druck von 5 bis 7 mm Hg hindurchgeleitet. Infolge der geringen Leistung der Vakuumpumpe ließ sich eine Reibungserwärmung des bei 50000 U/min laufenden Rotors von 4—6° C in der ersten Stunde und von 1—2° C in den folgenden Betriebsstunden nicht vermeiden. Für die Temperaturmessung wurden ein Widerstandsthermometer und ein Thermoelement eingebaut, die beide in ca. 2 mm Entfernung von dem Rotor angebracht wurden. Die Anzeige des Widerstandsthermometers war sehr von dem Druck des durchgeleiteten Wasserstoffs abhängig. Bei gleichbleibenden diesbezüglichen Bedingungen ließ sich der Temperaturanstieg des Rotors aber gut verfolgen und dessen Temperatur auf ca. ± 2° C angeben. Andererseits erwies sich die Anzeige des Thermoelementes als von den Gasdruck- und -füllungsverhältnissen in der Kammer unabhängig, hing jedoch in starkem Maß von der jeweiligen Umfangsgeschwindigkeit der Stelle der Rotoroberfläche ab, der gegenüber der Temperaturfühler angebracht war. Die angezeigte Temperatur schwankte also sowohl mit der Rotordrehzahl als auch mit dem Anbringungsort des Thermoelementes.

In Verbindung mit einem Widerstandsthermometer oder auch einem Thermoelement ist deshalb stets noch zu empfehlen, vor und nach dem Versuch die tatsächliche Rotortemperatur unmittelbar zu messen, wie es von anderer Seite vorgeschlagen worden ist (*28*).

Abgesehen von regelmäßigen Ablesungen der Temperaturanzeiger war eine Bedienung der Ultrazentrifuge während der Versuche nicht erforderlich, da sie mit Hilfe der Universal-Registriermethode und der oben erwähnten weiteren Maßnahmen für vollselbsttätigen Betrieb geeignet war.

Es war die Aufgabe des Verfassers, die in den Spermienköpfen von Heringen und verwandten Fischarten vorkommenden Zellkernsubstanzen, nämlich die Desoxyribonucleinsäure und das Clupein, in der Ultrazentrifuge zu untersuchen. Die Desoxyribonucleinsäure (DNS) ist ein typischer Vertreter der im ersten Teil eingangs beschriebenen Klasse der höchstmolekularen, nicht kugelförmigen Moleküle. Clupein wiederum zählt zu den annähernd kugelförmigen Molekülen von einem Molekulargewicht an der unteren Grenze der einer Sedimentationsgeschwindigkeitsanalyse noch zugänglichen Größe. Die Spaltmethode ließ, wie sich herausstellte, für beide Fälle keine ausreichend genauen Messungen zu. Aus diesem Grund war die im ersten Teil beschriebene Registriermethode entwickelt worden.

Entwicklung der Schlierenblende Normalschlieren

Zuerst mußte eine geeignete Form für die Gradientenkurven und die Registrierstreifen gefunden werden und danach an gut untersuchten Substanzen oder auf andere Art nachgewiesen werden, daß die Registriermethode brauchbare Resultate ergab.

Ein Registrierstreifen, der zunächst nur nach der Absorptionsmethode auf Kleinfilm aufgenommen wurde, ist in Abb. 15 wiedergegeben. Die Auswertung dieses Diagramms ist in Tab. 1 mit aufgenommen und bestätigt die oben schon erwähnten Schwierigkeiten, aus Absorptionsdiagrammen genaue Ergebnisse zu entnehmen.

Abb. 15 Registrierung nach Absorptionsmethode mit weißem und vorübergehend mit blauem Licht. Versuch Nr. 16

Die Schlierenoptik der Registriermethode erfordert eine bewegliche Blendenanordnung. Für die Entwicklung derselben ebenso wie für die Einstellung und Justierung der ganzen Optik und Registriermechanik war es wünschenswert, Schlierenpräparate zur Hand zu haben, auch wenn die Ultrazentrifuge selber stillstand. Feste Schlierenpräparate für diesen Zweck gab es bisher nicht. In der Schlierenoptik (*29*) kennt man den Begriff der „Normalschlieren" lediglich zur Festlegung einer Schwärzungsskala.

In bisher nur orientierenden Versuchen zur Herstellung von „eingefrorenen Schlieren" mit möglichst gradientenkurvenähnlichem Kurvenverlauf als „Normalschlieren" wurde nun der Weg eingeschlagen, durch Übereinanderlagern von Schichten mit verschiedenem Brechungsindex Schlieren zu erzeugen. Es zeigte sich, daß man unter Verwendung verschieden konzentrierter Mischungen eines durchsichtigen, anfangs flüssigen Polymerisats mit passenden Zusätzen eine Überschichtung vornehmen kann, die vor der Aushärtung der beiden aneinander grenzenden Schichten die Entstehung einer Übergangszone erlaubt. Diese Zone bleibt nach der Härtung als „eingefrorene Schliere" erhalten. Auch durch nachträgliche Bearbeitung einer

durchsichtigen Folie kann man sich Normalschlieren herstellen, ein Verfahren, das in der Optik bereits zur Erzielung bestimmter Verzerrungen angewendet worden ist (*39*).

Normalschlierenpräparate wurden versuchsweise mit Hostacoll*) hergestellt. Ein solches Präparat ergab beispielsweise den vielgestaltigen Kurvenverlauf der Abb. 16.

Abb. 16 Registrierstreifen mit 1,5 cm breiten Kurven, von denen jede zweite auf dem Kopf steht

Die Kurven in Abb. 16 verlaufen quer zu der Transportrichtung des Filmes und sind entsprechend der benutzten Stegbreite in dieser ersten Ausführungsform noch ca. 14 mm breit. Daß jede zweite Gradientenkurve auf dem Kopf steht, liegt daran, daß noch eine Umlaufblende verwendet wurde, bei der ein einzelner, ziemlich breiter Steg herauf und herunter bewegt wurde.

Auch die Abb. 17 zeigt die Registrierung des Brechungsindexgradientenverlaufes in einer Hostacoll-Normalschliere. Die durchgehenden Längsstreifen entsprechen zu starken Schlieren in dem Präparat. Infolge Verwendung einer geänderten Stegblende sind die Kurven bereits schmäler und folgen dichter aufeinander. Eine Registrierung mit optisch leerer Meßzelle ergab die unabgelenkten Basislinien der Abb. 18.

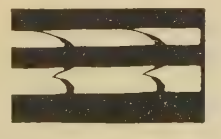


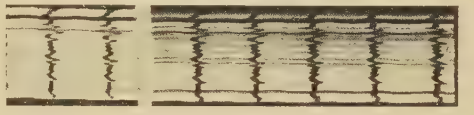
Abb. 17 Hostakoll-Normalschliere. Durchgehender Streifen entspricht zu hohem Gradientengipfel

Abb. 18 Wiedergabe der optisch leeren Zelle. Die Abstände der aufeinanderfolgenden Basislinien sind konstant, man erkennt auch eine leichte Kurvenschräge ebenso wie in Abb. 20

Meist wurde auch ein Index in der Zelle in Gestalt eines Streifens auf dem Film mit aufgenommen.

*) Kalt härtbares Gießharz, hergestellt von den Höchster Farbwerken.

Die Abb. 19 und 20 schließlich zeigen die endgültige Kurvenform, die mit der im ersten Teil der Arbeit in Abb. 3 wiedergegebenen Umlaufblende entsteht. Die Abb. 20 zeigt wieder unabgelenkte Basislinien, während für die Abb. 19 als Schlierenpräparat einfach ein Stück Einmachzellophan der Firma Kalle u. Co. diente.



a) b)

Abb. 19 Registrieraufnahme eines in die Meßzelle eingelegten Stückes Zellophanpapier. Die Kopie a) wurde kürzer belichtet als die Kopie b)

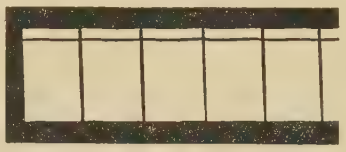


Abb. 20 Optisch leere Zelle, jedoch mit gegen Abb. 18 veränderter Kurvenbreite und anderem Abstand der Einzelkurven

Das letztgenannte Schlierenpräparat wurde auch zu einem interessanten Versuch herangezogen, die Leistungsfähigkeit verschiedener schlierenoptischer Verfahren miteinander zu vergleichen. Die ausgezogene Linie in Abb. 21 ist nach dem vergrö-

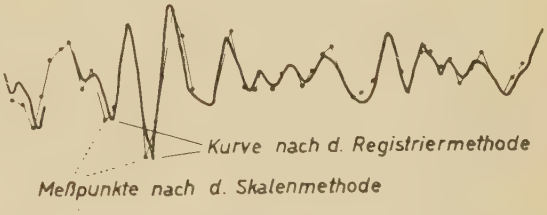


Abb. 21 Die Abb. zeigt das Ergebnis einer ersten objektiven Vergleichung der Registrierdiagramme mit der Auswertung nach der Skalenmethode. Auf dem Transparentpapier sind die Punkte durch einen Polygonzug verbunden, die die Skalenmethode liefert. Darunter ist die Kurve gezeichnet, die man durch Nachzeichnen des vergrößerten Kurvenbildes der Abb. 19 erhält. Beide Kurven zeigen einen sehr ähnlichen Verlauf und geben rund 25 positive und negative Extremwerte an, wobei die Abweichungen möglicherweise restlos darauf zurückzuführen sind, daß nicht sichergestellt werden konnte, daß beidemal die gleiche Stelle des verwendeten Präparates photographiert wurde. G. Meyerhoff von der Universität Mainz stellte das Skalendiagramm her.

ßerten Negativ zu der Aufnahme der Abb. 19 nachgezeichnet. Die mit einer feinen Linie verbundenen Punkte andererseits hat eine Auswertung mittels Skalenmethode ergeben, die an anderem Ort, zu anderer Zeit und von anderen Experimentatoren vorge-

nommen wurde*). Eine Entscheidung an Hand dieses Vergleiches darüber, welcher der schon recht ähnlichen Kurvenzüge der richtigere ist, war nicht beabsichtigt und wegen der Unzulänglichkeit des Cellophan-Schlierenpräparates wohl auch nicht möglich.

Normalschlieren mit geeigneter Brechungsindexverteilung eignen sich also nicht nur zur Einrichtung und Überprüfung von schlierenoptischen Meßeinrichtungen, vielmehr wird ihre Verwendung auch vorgeschlagen für die objektive Ermittlung der meßtechnischen Eigenschaften dieser Vorrichtungen.

Eichversuche mit laufender Zentrifuge

Nachdem die Registriervorrichtung apparativ gesehen für die Ausführungen von Messungen weit genug entwickelt worden war, wurden die ersten Ultrazentrifugenversuche mit Substanzen durchgeführt, die anderweitig schon ausführlich untersucht und beschrieben worden sind. Es zeigte sich dabei, daß sowohl die Sedimentationskonstante s als auch die Diffusionskonstante D aus den mit der neuen Methode erhaltenen Kurven zu entnehmen und der genauen Messung zugänglich sind. Einige Resultate sind in der Tab. 1 wiedergegeben.

Bei der Untersuchung verschiedenartiger Substanzen in der Ultrazentrifuge wird man immer wieder die Beobachtung machen, daß die verschiedensten störenden Erscheinungen auftreten, die es notwendig machen, daß man erst die für die vorliegende hochmolekulare Lösung geeigneten Versuchsbedingungen ausfindig macht. In der Literatur finden sich meist keine Hinweise in dieser Richtung. Auch hier soll zunächst auf eine Diskussion dieser Verhältnisse nicht eingegangen werden, wohl aber in dem anschließenden Bericht über Versuche mit Clupein und der DNS.

Versuchsauswertung

Wenn man nicht alle Daten besitzt, die zur Berechnung einer Größe, beispielsweise des Molekulargewichts oder des Reibungsfaktors, auf Grund einer Formel erforderlich sind, dann ist es mitunter nützlich, sich die fehlenden Werte auf anderem Wege zu beschaffen. Dabei kommt die Heranziehung weiterer rechnerischer Beziehungen in Frage, die man zerstreut im Schrifttum findet oder sich selber ableiten muß. Andererseits sind auch Faustformeln von Vorteil, die von Durchschnittswerten für die nicht gemessenen Daten Gebrauch machen.

Für die Zwecke von Ultrazentrifugenmessungen seien zunächst einige Formeln wiedergegeben, die unter dem Gesichtspunkt der Beziehungen zwischen den Größen s (Sedimentationskonstante), M (Molekulargewicht) und D (Diffusionskonstante) ausgewählt wurden.

*) Es sei an dieser Stelle G. Meyerhoff von der Universität Mainz, Physikal.Chem. Institut, für die Mitarbeit bei der Durchführung dieses Vergleiches gedankt und Prof. G. V. Schulz für die freundl. Genehmigung hierzu.

Allgemeine Formeln zur Berechnung von Molekulargrößen, Beziehungen zwischen den Größen s, D und M

Die Bedeutung der Buchstaben und ihre Dimensionen sind:

$R = 8{,}32 \cdot 10^7$ (erg/grad Mol) = allgemeine Gaskonstante;
T = (Grad Kelvin) = absolute Temperatur;
$N = 6{,}02 \cdot 10^{23}$ (1/Mol) = Lohschmidtsche Zahl,
$f = (g \cdot sec^{-1} \cdot Mol^{-1})$ = Reibungsfaktor (molar);
$\eta = (g \cdot cm^{-1} sec^{-1}) = (1\,\text{Poise})$ = Viskosität, dynamische Zähigkeit;
$\varrho = (g \cdot cm^{-3})$ = Dichte (spez. Gewicht);
$a = (cm)$ = Molekülradius (bei Kugelgestalt);
$V = (cm^3 \cdot g^{-1})$ = partielles spezifisches Volumen;
$F = f/f_o$ (dimensionslos) = Reibungsverhältnis, Formfaktor;
$s = (sec)$ = Sedimentationskonst.;
$s = (\text{Svedberg}) = (10^{-13} sec)$ = dto., übliche Einheit n. Svedberg (*37*);
$s^{\text{L}}_{\text{T}} = (sec)$ = dto., bezogen auf die Sedimentation in dem Lösungsmittel L bei der Temperatur T;
$s_{20} = (sec)$ = dto., übliche Schreibweise für $s^{H_2O}_{20}$;
$D = (cm^2 \cdot sec^{-1})$ = Diffusionskonstante;
$D = (10^{-7} cm^2 \cdot sec^{-1})$ = dto., übliche Einheit, sonstige Nomenklatur wie bei s;
$M = (g \cdot Mol^{-1})$ = Molekulargewicht;
$w = (sec^{-1})$ = Winkelgeschwindigkeit.

$$M = RTs/(1-V\varrho)D = const.\ s/D \quad \text{(nach Svedberg (37))} \qquad [31]$$

Hieraus folgt:

$$M_1/M_2 = s_1 D_2 (1-V_2\varrho)/s_2 D_1 (1-V_1\varrho). \qquad [31']$$

Nach Svedberg und Sjögren (*37*) gilt für den Reibungsfaktor:

$$f = M(1-V\varrho)/s. \qquad [32]$$

Allgemein gilt für die Diffusionskonstante:

$$D = RT/f \ \text{(Einstein)}, \qquad [33a]$$

spezieller für Kugelgestalt der Teilchen:

$$D = RT/f_o = RT/6\pi\eta \,\text{Na} = RT/6\,\pi\eta(3\,MV/4\,\pi N)^{1/3} = const.\ (1/M)^{1/3}. \quad \text{(Stokes, s. (23, 37))} \qquad [33b]$$

Aus [32] und [33b] erhält man ebenfalls für Kugelgestalt:

$$s = 4\,\pi N/3\,V \cdot (1-V\varrho)/f \cdot (RT/6\,\pi\eta N)^3 \cdot 1/D^3 = \text{const.}\ 1/f.\ 1/D^3 = const.\ 1/D^2. \qquad [34]$$

Die Abweichung von der Kugelgestalt liefert das Reibungsverhältnis:

$$f/f_o = 10^{-8} \cdot ((1-V\varrho)/D^2 sV)^{1/3} \ \text{(nach Markham u. Mitarb. (16))}. \qquad [35]$$

Die folgenden Beziehungen gelten alle für Kugelgestalt:

$$f = f_o = 6\,\pi\eta Na. \qquad [36]$$

Aus [32], [33b] und [36] bekommt man:

$$M^{2/3} = 6\pi\eta Ns\,(3\,V/4\pi N)^{1/3}/(1-V\varrho). \qquad [37]$$

Hieraus folgt:

$$(M_1/M_2)^{2/3} = s_1/s_2 \cdot (V_1/V_2)^{1/3} \cdot (1-V_2\varrho)/(1-V_1\varrho) \quad [37']$$
$$= s_1/s_2 \text{ nach Mosiman und Svedberg (21) unter vereinfachenden Zusatzannahmen } (V_1 = V_2).$$

Aus [31] und [33b] schließlich findet man:

$$D^2 = (RT/6\pi\eta)^3 \cdot (1-V\varrho)\, 4\pi N/3\, RT\, s\, V \quad [39]$$
$$= const.\ 1/S.$$

Für die bei den Untersuchungen des Verfassers verwendeten Lösungsmittel, Wasser und Methylalkohol, seien ferner einige Formeln angegeben, die eine raschere Orientierung bei der Beurteilung der mitgeteilten Resultate erlauben sollen.

Spezielle Ausrechnungen für den Gebrauch in vorliegender Arbeit

Es gelten die Werte bei 20° C

für H_2O:	für CH_3OH:
$\varrho_{20} = 0{,}998$	0,790
$\eta_{20} = 10{,}1 \cdot 10^{-3}$	$5{,}95 \cdot 10^{-3}$
$(1-V\varrho) = 0{,}250$	0,408

wobei die Zahlen der letzten Zeile sowie die folgenden unter der Annahme gelten, daß $V_{20} = 0{,}75$:

Für Wasser gilt:

$f/f_o = 10^{-8}\,(^1/_3 \cdot 1/D^2_{20} \cdot s_{20})^{1/3}$ nach Formel [35].

(Für Methanol lautet diese Formel entsprechend anders).

Wiederum für Wasser gilt:

$$M = 10^5 \cdot s/D \text{ nach Formel [31];}$$

für Methanol:

$$M = 6{,}2 \cdot 10^4 \cdot s/D,$$

wobei in beiden Fällen s und D wie in den betreffenden Lösungsmitteln gemessen anzugeben sind, und zwar in den üblichen Einheiten, die in obiger Zusammenstellung angegeben sind.

Bei festgehaltener Temperatur gelten die Umrechnungsformeln:

$$s^{H_2O} = s^{CH_3OH} \cdot 0{,}36 \quad \text{und} \quad D^{H_2O} = D^{CH_3OH} \cdot 0{,}589,$$

wobei noch einmal darauf hingewiesen sei, daß dazu die Annahme V = 0,75 gemacht worden ist.

Nach Svedberg (*37*) kann man die Dauer eines Gleichgewichtsversuches abschätzen. Für unsere Apparatur würde sich demnach der Gleichgewichtszustand einstellen nach $t = 10^{-4} \cdot {}^1/_{w^2 s}$, d. h. bei 50000 U/min $t = 37 \cdot {}^1/_s$ (Stunden, wenn s in Svedberg gemessen).

Fehlerdiskussion

Nach Svedberg (*37*) wurden die Meßergebnisse durchweg bezüglich Viskosität des Lösungsmittels und deren Temperaturabhängigkeit sowie bezüglich der Dichte des Lösungsmittels in s_{20} und D_{20} (d. h. Normalbedingung bei 20° C) umgerechnet. Auch die ebenfalls bei Svedberg (*37*) wiedergegebene Korrekturgröße k_D für Diffusionsmessungen in der Ultrazentrifuge wurde stets benutzt und ließ sich auch dann noch anwenden, wenn sie Korrekturen bis zu 30% ergab.

Wegen der Vielzahl von Kurven, die jeder Registrierstreifen aufweist, erhält man von jedem Versuch eine große Zahl von Einzelmessungen. Meist wurden davon nicht mehr als 10 bis 14 Kurven pro Versuch ausgewertet. Die folgende überschlägige Betrachtung der Fehler, mit denen die Versuchsapparatur behaftet war, soll zeigen, daß von einer Heranziehung einer noch größeren Zahl von Einzelmessungen oder von der Durchführung von mehrmals wiederholten Versuchen keine Steigerung der Meßgenauigkeit zu erwarten war.

In das Gaussche Fehlerfortpflanzungsgesetz (*41*) seien die prozentualen Fehler eingesetzt, mit denen bei der Messung der fünf verschiedenen in die Berechnung der Sedimentationskonstante s_{20} eingehenden Größen Δx, 1/x, $1/w^2$ $1/\Delta t$ und η/η_o zu rechnen ist. Diese betrugen ungünstigenfalls für Δx: 2,5%, für 1/x: 1,5%, für $1/w^2$: 2%, für $1/\Delta t$: 1% und für η/η_o: 2,5%. Da es mit der vorhandenen Apparatur nicht möglich war, die Drehzahl und die Temperatur (die letztere geht empfindlich ein in das Verhältnis η/η_o) genauer zu messen, hätte es wenig Zweck gehabt, die übrigen Größen genauer zu ermitteln. Nach dem Fehlerfortpflanzungsgesetz setzen sich diese Fehler zu einem Wert von 4,4% zusammen, mit dem also die Bestimmung von s_{20} theoretisch behaftet ist.

Bei normal verlaufenen Versuchen weichen die Resultate unserer Messungen in Tab. 1 auch tatsächlich nicht um mehr als 4,4% von den anerkannten Resultaten anderer Autoren ab, welche jeweils mit in die Tabelle aufgenommen wurden. Stärkere Abweichungen, wie in Versuch Nr. 31 und 32 bei D_{20} und in Versuch Nr. 34 für s_{20}, sind auf Störungen im Versuchsverlauf zurückzuführen, die sich aus den Registrierdiagrammen sehr genau erkennen lassen, z. B. läßt die Abb. 22, die den gesamten Versuchsablauf von Versuch Nr. 34 wiedergibt, deutlich die sogenannte „Meniskusstörung" erkennen, d. h. ein zu langsames Ablösen des Kurvengipfels vom Meniskus s_{20} wird dann zu niedrig gefunden.

Eine andere Prüfung der obigen Fehlerabschätzung ergibt sich bei Feststellung des maximalen Fehlers von s_{20}, der sich durch Addition der 5 Einzelfehler rein rechnerisch zu 9,5% ergibt. Da bei dem vom Verfasser verwendeten Rechenschema s_{20} für je zwei Gradientenkurven getrennt ausgerechnet wurde, lag jeweils eine große Zahl von Einzelberechnungen für s_{20} vor. Bei der Sichtung von rund 80 solcher Einzelberechnungen fand sich in der Tat die maximale Abweichung vom Mittelwert in der Höhe von 9%.

Man kann aus obigem schließen, daß die vorgefundenen Fehler bei der Bestimmung von s_{20} (Entsprechendes gilt mit einigen Abweichungen auch von D_{20}) im wesentlichen auf die hauptsächlich apparativ bedingten Fehler bei den Einzelmeßverfahren und -geräten zurückzuführen sind. Zugleich ergibt diese Betrachtung, daß zuerst die Drehzahl und vor allem die Temperatur genauer bestimmbar gemacht werden müssen, bevor es notwendig ist, auch die Ausmessung der Gradientenkurven genauer durchzuführen.

Tabelle 1

Vergleichende Messungen der Sedimentations- und der Diffusionskonstanten von verschiedenen Proteinen nach verschiedenen Meßmethoden, gegenübergestellt mit den Resultaten anderer Autoren

Versuch Nr.	Substanz	Lösungsmittel Puffer Herkunft	Konz. %	Drehzahl in 1000 U/min	s_{20} gemessen	s_{20}	D_{20} gemessen	D_{20}	Meßmethode Bemerkungen
11	Hämoglobin	1/15 mol. Sörrensen $p_H = 6{,}9$*)	1	45	4,2	4,4(*37*)			Absorptionsmethode, Einzelaufnahmen auf Platten
16	Hämoglobin	dto.	1	50	4,1 bei 30 sec 4,3 „ 20 „ 4,5 „ 10 „	dto. Belichtungszeit der fotogr. Kopien			Registriert nach Absorptionsmethode
34	Hämoglobin	dto.	1	50	3,9	dto.			Universal-Registriermethode; Meniskusstörung als Fehlerquelle
13	Insulin	Na-Cl, Phosphat $p_H = 7{,}3$**)	0,5	45	3,4	3,5 (*3, 37*)			Universal-Registriermethode (erste Blendenausführung)
33	Insulin	dto.	1,0	50	3,5	dto.	8,0	8,2(*37*)	Universal-Registriermethode
22	Ferritin-Komplexkomponente	$(NH_4)_2SO_4$ + Na-Acetat n. Vorschrift bei (*18*) und (*28*) p_H 4,6		50	68	65 (*28*)			Universal-Registriermethode, Absorption gemessen
	Apoferritin (im Gemisch mit dem Komplexanteil)				19,8	18 (*28*)			gleicher Versuch 22, Gradientenkurven gemessen
31	Apoferritin	wie bei Versuch 22	0,5	50	17,6	17,6 (*28*)	1,1	3,6(*28*)	Universal-Registriermethode; Diffusionskonst. war nicht konst.
32	Apoferritin	wie bei Versuch 22	0,5	50	18,0	dto.	2,4	dto.	Universal-Registriermethode; Diffusionskonst. war nicht konst.

*) 2mal umkristallisiertes Pferdehämoglobin wurde für unsere Versuche von Dr. Remmer, Freie Universität Berlin, dankenswerterweise zur Verfügung gestellt.

**) Das Insulin wurde in dankenswerter Weise von Dr. Lindner, Höchster Farbwerke, zur Verfügung gestellt. Es wurde nach der Vorschrift von Miller und Andersson (*19*) in Lösung gebracht. Auch für sonstige Hilfe sei den Farbwerken Höchst, besonders Dr. Boedecker und Dr. Hofmann von der physikalischen Abteilung, an dieser Stelle gedankt.

Untersuchungen an der Desoxyribonucleinsäure

Über die DNS liegen eine Reihe von Arbeiten vor, die auch Angaben über das Molekulargewicht enthalten. Allerdings handelt es sich bei den untersuchten Präparaten meist um die gegen enzymatische Spaltung sehr anfällige Thymus-Nucleinsäure. Vermutlich findet man u. a. auch deshalb keine scharf begrenzten und übereinstimmenden Angaben in der Literatur. So sind von verschiedenen Autoren stammende Werte von M = 500000 bis M = 2000000 aus Daten der Strömungsdoppelbrechung, Ultrazentrifuge, Diffusion und anderen Verfahren bei Schlenk (*30*) zusammengestellt. Andererseits (*34*) wird von dem ungefähren Wert $s_{20} = 30$ und von „verstümmelten" Gradientenkurven bei der Diffusion von DNS berichtet. Über die vom

Abb. 22 Vollständige Wiedergabe des Registrierstreifens eines 2-stündigen Versuches (Hämoglobin, Versuch Nr. 34, Tab. 1) vom Beginn des Antriebes bis zum Stillstand des Rotors nach dem Abbremsen desselben.

Verfasser hauptsächlich untersuchte DNS aus Spermatozoen scheinen noch keine Molekulargewichtsbestimmungen publiziert zu sein.

Das Nucloprotein des Zellkernes, z. B. des Spermienkopfes, wird als eine Verbindung von Protamin und Nucleinsäure angesehen. Die Trennung der beiden Komponenten erfolgte nach Mirsky und Pollister (*34*) durch 2-stündiges Zentrifugieren im präparativen Rotor der Ultrazentrifuge. Für die Untersuchungen wurden wäßrige Lösungen eines Na-Ca-Nucleinates hergestellt. Die Darstellung der Präparate wurde in unserem Institut von Fischer besorgt.

Es hat sich bei unseren Zentrifugierungen gezeigt, daß die gefundene mangelhafte Reproduzierbarkeit der Ergebnisse an der DNS keinen eindeutigen Zusammenhang mit dem Alter der Lösung oder der Art des Inlösungbringens erkennen ließ. Deshalb werden die genannten Versuchsbedingungen im folgenden nicht angegeben. Es kann jedoch nicht ausgeschlossen werden, daß, wie z. B. Philippoff (*23*) angibt, diese Bedingungen an den gefundenen Schwankungen ursächlich beteiligt sind.

Die in einer Anzahl von Versuchen gefundenen Werte für s_{20} und D_{20} sind in den Abb. 23 und 24 in ein Koordinatennetz eingetragen. Trotz erheblicher Streuung zeigen die Werte deutlich eine Konzentrationsabhängigkeit, die durch die gestrichelten Begrenzungslinien hervorgehoben wurde. Bei Konzentrationen oberhalb c = 0,3 % verhinderte die starke Viskosität eine reguläre Sedimentation und Diffusion. Beide Vorgänge konnten andererseits mit der Registriermethode noch bei einer unteren Konzentration von 0,025% gemessen werden, während bisher keine derartigen Ultrazentrifugenmessungen bei Konzentrationen unter 0,04% bekannt geworden sind (*31*). Als auf c = o extrapolierte Mittelwerte ergeben sich $s_{20} = 7{,}5 \pm 20\%$ und $D_{20} = 0{,}57 \pm 30\%$.

Wie Abbildungen 25a, b für zwei verschiedene Konzentrationen zeigen, liefert die Lösung von DNS bei der Zentrifugation wie eine einheitliche Substanz einen schön ausgebildeten einzelnen Gradientengipfel über einer nahezu symmetrischen Kurve. Ob die Lösung wirklich einheitlich ist, prüft man üblicherweise (*37*) durch Ver-

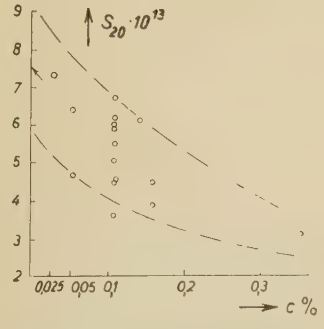


Abb. 23 Die Sedimentationskonstante des DNS in Abhängigkeit von der Konzentration

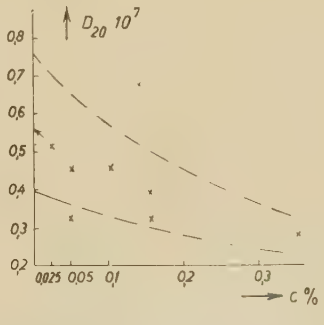
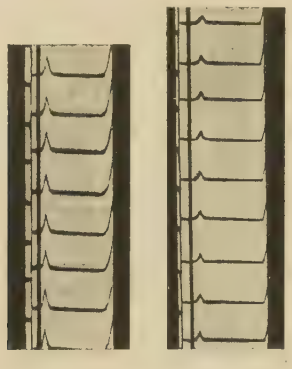


Abb. 24 Die Diffusionskonstante der DNS in Abhängigkeit von der Konzentration



a) b)

Abb. 25 Auszüge aus Registrierstreifen von DNS-Versuchen bei 40000 U/m
a) c = 0,3% b) c = 0,17%

gleich der gefundenen Kurve mit derjenigen, die sich aus dem gemessenen Wert von D nach der Theorie der Diffusion für den jeweiligen Zeitpunkt nach Versuchsbeginn berechnen läßt. Nach Abb. 26 ergibt im

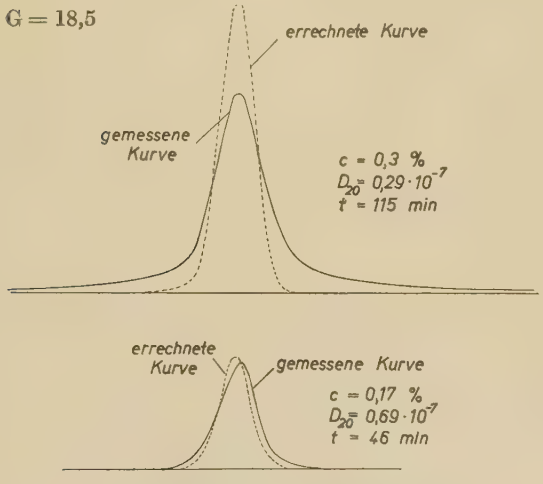
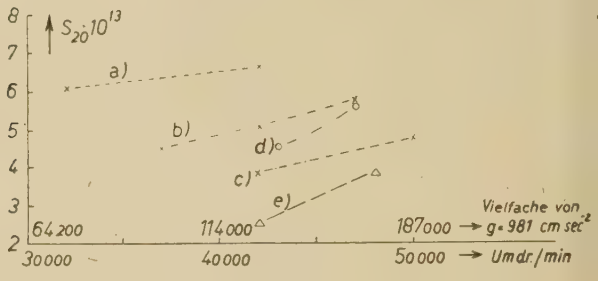


Abb. 26 Vergrößerte Wiedergabe je eines Kurvenzuges aus den Abb. 25a und b. Die eingetragenen Werte von D ergab die Auswertung der gemessenen Kurve. Mit diesen Werten D wurde die theoretische Kurve für den gleichen Zeitpunkt berechnet. Die Abb. 26 ist gegenüber der eingetragenen Vergrößerung G = 18,5, bei welcher die Registrierkurve nachgezeichnet wurde, für den Druck wieder verkleinert worden.

vorliegenden Fall dieser Vergleich wenigstens bei der geringeren Konzentration eine auffällige Übereinstimmung. Dabei ist zu berücksichtigen, daß die Diffusion in der laufenden Ultrazentrifuge stets etwas anders verläuft als bei reinen Diffusionsexperimenten (*37*). Es kann also immerhin angenommen werden, daß es sich um Lösungen von nur einer Substanz handelt.

Von Philippoff (*23*) wird noch eine Reihe anderer möglicher Ursachen für mangelhafte Reproduzierbarkeit von Messungen an kolloidalen Lösungen angegeben. Die Mehrzahl dieser Möglichkeiten wurde nun ausgeschlossen bei einer besonderen Art von Versuchen, deren Ergebnis in Abb. 27 wiedergegeben ist. Die jeweils mit



a) Hering-DNS getrocknet*), c = 0,1%
b) ,, ,, ,, c = 0,1%
c) ,, ,, ,, c = 0,16%
d) ,, ,, ,, c = 0,1%
e) ,, ,, ,, c = 0,2%

*) D. h. getrocknet, gewogen u. aufbewahrt

Abb. 27 Zur Abhängigkeit der beobachteten Werte für s_{20} von der Zentrifugalbeschleunigung

verschiedenartig gekennzeichneten Linienzügen verbundenen Werte für s_{20} wurden an einer bestimmten Zellfüllung immer dann gefunden, wenn sie nacheinander bei verschiedenen Rotordrehzahlen 30 min lang zentrifugiert wurde. Es wurde also jeweils nach einer halben Stunde die Drehzahl erhöht oder herabgesetzt und bei der neuen Drehzahl der Versuch fortgesetzt usw. Es ist auffallend, daß nach Abb. 27 die Werte von s_{20} bei größerer Drehzahl bzw. Beschleunigung stets größer gefunden wurde als bei geringerer Rotorgeschwindigkeit. Nachdem — wie auch bei allen anderen Versuchen mit DNS — während der Zeit konstanter Zentrifugal-Beschleunigung die Sedimentationskonstante streng gleich blieb, ist danach nur noch der Schluß möglich, daß sich die auf das Einheitsschwerefeld bezogene Sedimentationsgeschwindigkeit, d. h. die Sedimentationskonstante, abhängig von dem Beschleunigungszustand zu verschiedenen Werten ergibt. Eine derartige Erscheinung ist wohl bisher noch nicht beschrieben worden und bedarf auch erst noch weiterer Beobachtung und Bestätigung, bevor man eine Erklärung dafür finden wird. Immerhin ist zu vermuten, daß sich auf diesem Wege Aufschlüsse über

die mangelhafte Reproduzierbarkeit finden lassen, die man bei Messungen mit der DNS beobachtet.

Das partielle spezifische Volumen V der DNS wurde nach der u. a. bei Svedberg (*37*) beschriebenen Pyknometermethode bei 2 verschiedenen Konzentrationen gemessen und ergab einen praktisch konzentrationsunabhängigen Wert von $V_{20} = 0{,}565 \pm 1\%$.

Nach der Svedbergschen Formel [31] kann man aus den (hier nur aus Ultrazentrifugendaten entnommenen) Werten für s_{20} und D_{20} zusammen mit diesem Wert für V_{20} unter Berücksichtigung der angegebenen Fehlergrenzen den Wert

$$M = 750000 \pm 35\%$$

für das Molekulargewicht der DNS ausrechnen. Für den Formfaktor ergibt sich unter Verwendung der Formel [35] $f/f_o = 6{,}85$. Nach Peddersen (*37*) kann man aus diesem Wert auf ein Achsenverhältnis von etwa $L/d = 300$ schließen. Darunter hat man sich etwa das Verhältnis von Länge L zur Breite d einer fadenförmigen Molekel vorzustellen.

Zum Vergleich seien einige Ergebnisse genannt, die andere Autoren an Thymonucleinsäure erhalten haben. Nach Schramm (*36*) sind die derzeit besten Werte diejenigen von Gulland, nämlich $s_{20} = 12$, $D_{20} = 0{,}8$, $f/f_o = 4{,}7$, $L/d = 120$, $M = 820000$. Derselbe Autor hat jedoch noch kurz zuvor (*12*) die Werte $M = 3000000$ und $L/d = 700$ angegeben. Schramm (*36*) erklärte solche Abweichungen durch die verschiedenartig mögliche Aneinanderlagerung der Polynucleotide bei der Polymerisation zu dem Riesenmolekül der DNS.

Eine gute Übereinstimmung unserer Resultate findet sich auch mit den Werten von Greenstein (*11*). Dieser gibt für das Molekulargewicht einen Bereich von 500000 bis 1000000 an. Das Molekül soll bei einer Länge von 4500 Å und einer Dicke von 16 Å ein Achsenverhältnis von $L/d = 280$ besitzen, während in vorliegender Arbeit ein Mittelwert von $L/d = 300$ errechnet wurde.

Weitere Zahlenangaben enthalten die Arbeiten von Stern (*34*), Schlenk (*30*) sowie eine neuere Arbeit von Schwander (*31*).

Unsere Ergebnisse liegen also, besonders unter Berücksichtigung der angegebenen Fehlergrenzen, ganz in der Nähe der für Thymonucleinsäure heute nach anderen Arbeiten anzunehmenden Werte. Ein wesentliches Ergebnis unserer Untersuchungen ist ferner die Beobachtung, daß nicht nur zwischen den Untersuchungen verschiedener Autoren, sondern auch an ein und demselben Lösungsansatz von DNS bei Wiederholung und Variation der Messung recht verschiedene Resultate herauskommen können. Diese Erscheinung ist für die DNS typisch im Gegensatz zu vielen anderen hochmolekularen Substanzen, an denen zahlreiche Autoren und auch der Verfasser gut reproduzierbare Ergebnisse gefunden haben.

Sedimentationsgeschwindigkeitsmessungen an Clupeinlösungen

Arbeiten, die vorwiegend aus dem hiesigen Institut stammen (*8*, *26*, *33*, *40*), haben ergeben, daß es sich bei den Clupeinpräparaten um wahrscheinlich nicht einheitliche, basische Proteinmoleküle von der Größenordnung $M = 2000$ bis $M = 11000$ handelt. Diese Werte entstammen verschiedenen chemischen Methoden, während bisher nur eine, ebenfalls nicht sehr genaue Ultrazentrifugenuntersuchung (*37*) nach der Gleichgewichtsmethode veröffentlicht wurde, wonach M in dem gleichen Bereich zu suchen ist.

Bei dieser Molekülgröße war mit einwandfreier Messung der Sedimentationsgeschwindigkeit in wäßriger Lösung nicht zu rechnen. Es wurden deshalb auch Lösungen in dem spezifisch leichteren Methanol vorgezogen. Es ergab sich, daß alkoholische Lösungen tatsächlich eher eine Auswertung der Versuche gestatteten als Lösungen in Wasser. Referenzversuche mit den reinen Lösungsmitteln ergaben, daß die nachfolgend zu beschreibenden Beobachtungen wirklich auf das gelöste Clupein zurückzuführen sind. Der Alkohol scheint ferner keinen qualitativen Einfluß auf das Verhalten des Clupeins in Lösung bei der Zentrifugierung auszuüben.

Nach der Methode von Rauen (*26*) in unserem Institut hergestelltes Clupein-Ester-Hydrochlorid wurde zuerst in etwa 20 Versuchen von 2—4 Stunden Dauer bei Rotorgeschwindigkeiten von 20000 bis 50000 U/min zentrifugiert. Dabei wurden nach der Spaltmethode ca. 200 Photogramme aufgenommen. Später wurden unter weniger primitiven Versuchsbedingungen ganz ähnliche Ergebnisse gefunden, so daß hier nur einige Resultate dieser ersten Messungen in Tab. 2 nebst den Photogrammen der Abb. 28 und 29 angegeben seien. In den Einzelheiten verlief jeder Versuch wieder anders; gemeinsam war allen Versuchen nur, daß sich nach Versuchsbeginn ein sehr langsam fortschreitendes Gradientengebiet am Meniskus bildete,

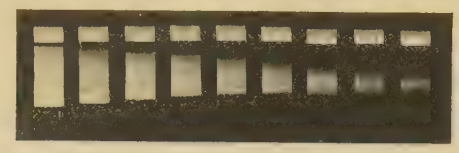


Abb. 28 Sedimentation von Clupein in Methanol. Am Meniskus und Zellboden erkennt man sich verbreiternde Gradientengebiete. Versuch Nr. 7, Tab. 2, Dauer 2 Stunden.

Abb. 29 Versuch Nr. 8, Tab. 2, Dauer 1½ Std. Im Gegensatz zu Abb. 28 erkennt man Auflösung der Gradientenzone in einzelnen Banden. Die Schieberblende wurde verschiedentlich anders eingestellt, daher sind nicht in allen Einzelaufnahmen die Einzelheiten gleich gut zu erkennen.

dem häufig in wechselnder Zahl schmälere Banden vorausliefen. Hierüber wurde dem Physiologenkongreß 1949 (*27*) ein heftig umstrittener Bericht vorgelegt. Später (*26*) von der physikalischen Abteilung der Höchster Farbwerke mit der Skalenmethode durchgeführte Ultrazentrifugen - Untersuchungen ergaben übrigens den gleichen Befund. Über die in Tab. 2 aufgenommenen Werte hinaus wurden stets nur Werte zwischen $s^{A}_{20} = 1$ und $s^{A}_{20} = 7$ gefunden, die aber sämtlich aus nicht ganz einwandfrei verlaufenen Sedimentationsgeschwindigkeitsversuchen herrühren.

Die Zentrifugierungen wurden nach Einbau der Registriermethode fortgesetzt, und zwar an nicht veresterten Clupeinpräparaten, die unter der Bezeichnung C-HCl (Clupein-Hydrochlorid) nunmehr in unserem Institut nach etwas anderer Methode von Fischer dargestellt wurden. Die Konzentrationen in methanolischer Lösung lagen zwischen 0,5% und 2% .Auch das als Iridin bezeichnete Analogon des Clupeins aus den Spermatozoen der Bachforelle wurde untersucht. Alle Versuche wurden bei der Höchstdrehzahl von 50000 U/min ausgeführt, die Versuchsdauer betrug im Durchschnitt 5 Stunden. Die aufgezählten Verschiedenheiten in der Substanz oder den Versuchsbedingungen spiegelten sich nicht eindeutig in den Resultaten wieder, so daß im folgenden meist nur allgemein von „Clupein" die Rede sein wird. Der Grund dafür, daß sich keine genauere Spezifizierung angeben läßt, liegt u. a. darin, daß mit den vorhandenen Mitteln (nicht ausreichendes Schwerefeld) keine einwandfrei auswertbaren Versuche erreicht werden konnten. Unter diesen Umständen ist auch keine gute Reproduzierbarkeit der Resultate zu erwarten gewesen.

Tabelle 2

Erste Messungen der Sedimentationskonstante von Clupein

Vers. Nr.	Substanz	Lösungsm.	Konz. c %	Drehzahl U/min	s^{A} *)	Bemerkungen
5	C_{III_a}**)	CH_3OH abs.	1	47000	3,0	Mittelwert
7	C_{III}	CH_3OH abs.	2	50000	4,8	Mittelwert
8	C_{III}	CH_3OH abs.	2	48000	3,6 4,3 5,3	3 verschiedene Banden

*) Gemessen bei der Versuchstemperatur zwischen 20 und 30° C.

**) C_{III} ist ein 1949 in unserem Institut von Pontius (*26*) nach der Methode von Rauen hergestelltes Clupein-Ester-Hydrochlorid, wovon C_{III_a} eine Fraktion darstellt.

Tabelle 3

Ergebnisse von Messungen an Clupein mit der Registriermethode

Versuch Nr.	Substanz	c %	Lösungsmittel	s^{A}_{20}	Bemerkungen
19	C—HCl*)	0,5	CH_3OH	1,4	
20	C—HCl	0,5	CH_3OH	1,4	Wiederholung vonNr. 19
23	C—HCl	1,0	CH_3OH	5,1 (max. 6,6)	„Hauptkomponente"
				ca. 2,5	langsamere Komponente
25	Iridin	1,0	CH_3OH	ca. 1	
26	C—CHl	1,0	CH_3OH + 10% H_2O	1,1	
27	C—CHl	1,0	CH_3OH + 10% H_2O	ca. 1	Wiederholung von Nr.26

*) C—HCl ist Clupein-Hydrochlorid.

Einige Versuchsergebnisse sind in Tab. 3 aufgenommen. Am Beispiel des Versuches Nr. 23 soll nun versucht werden, den grundsätzlich stets wiederkehrenden Versuchsablauf zu schildern und zu deuten.

Die Abb. 30 zeigt in dreifacher Vergrößerung gegenüber dem Original Abb. 31 jede

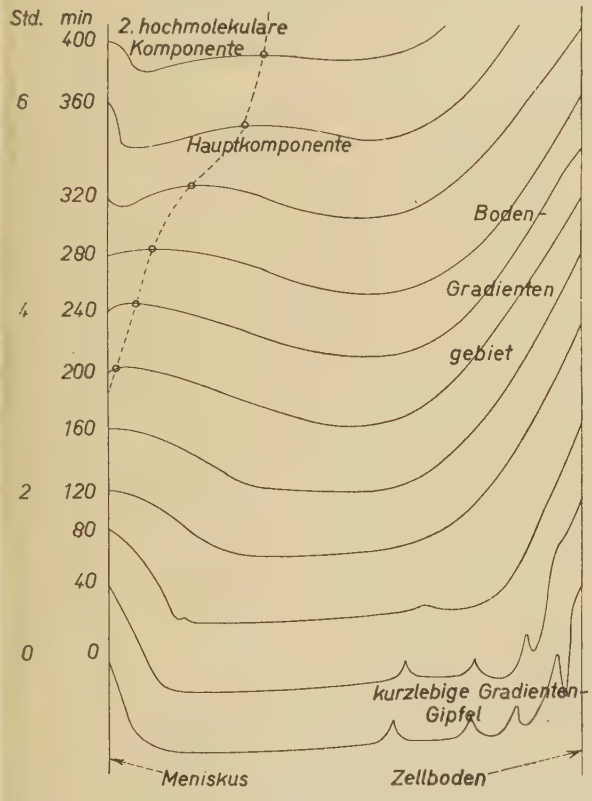


Abb. 30 Typischer Versuchsverlauf bei der Zentrifugierung von Clupein in CH_3OH. Zeitmaßstab links.

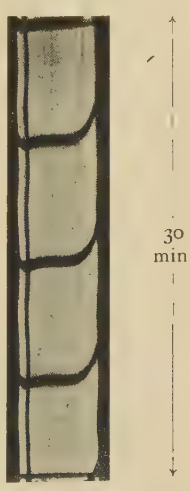


Abb. 31 Endphase von Versuch Nr. 23, Oiginalkopie

6. registrierte Gradientenkurve des Versuches Nr. 23. Die Abb. 31 zeigt dagegen nur die letzten 3 Kurven der Endphase desselben. (Man erkennt übrigens, daß die Registrierung noch mit der älteren Schlierenblende ausgeführt wurde, mit der auch die Abb. 17 und 18 entstanden sind.) Die beiden Querstriche in Abb. 31 sind um 30 min entfernte Zeitmarken. Die Abb. 30 enthält am linken Rand einen entsprechenden Zeitmaßstab. Der Flüssigkeitsmeniskus wird in beiden Abbildungen durch den linken Bildrand wiedergegeben, an dem die Gradientenkurven ihren Anfang nehmen.

Zunächst sei der Kurvenverlauf in der Nähe des Meniskus betrachtet. Ein anfangs steiler Kurvenanstieg führt erst nach drei Stunden zur Ablösung eines Gradientengipfels von dem Meniskus. Später (nach ca. 5—7 Stunden) entwickelt sich am Meniskus ein zweiter Gipfel, der aber noch weniger gut zu verfolgen ist als der erstgenannte. Die späte Ablösung des stark unsymmetrischen ersten Gradientengipfels deutet auf einen besonders krassen Fall der oben schon bei Versuch 34 und Abb. 22 erwähnten Meniskusstörung hin, einer Art Spiegelung der Diffusionsvorgänge an dem Meniskus. Hiermit verbunden ist auch eine längs des Registrierstreifens sich abnormal ändernde Wanderungsgeschwindigkeit des Gipfels, was sich aus dem Verlauf der eingezeichneten gestrichelten Linie ergibt. Diese Meniskusstörung beobachtet man bei Ultrazentrifugierung dann, wenn die Geschwindigkeit der sedimentierenden Partikel nicht groß genug ist gegenüber der Geschwindigkeit, mit der wenigstens ein beträchtlicher Prozentsatz der Teilchen entgegen dem Schwerefeld diffundiert. Man kann also aus dieser Erscheinung auf die Anwesenheit relativ leichter Teilchen schließen, die zudem eine für die Diffusion günstige Gestalt, also etwa Kugelgestalt besitzen. Aus Abb. 30 kann man Sedimentationskonstanten zwischen $s^{A}_{20} = 1$ und $s^{A}_{20} = 4$ entnehmen. (Zur Umrechnung von s^{A}_{20} auf $s^{H_2O}_{20}$ vergleiche spezielle Formeln oben.)

Interessant ist ein Vergleich des Kurvenverlaufes nach 4 Stunden (7. Kurve von unten in Abb. 30) mit demjenigen einer für reguläre Diffusion berechneten Kurve. Für die Berechnung wurde eine Diffusionskonstante $D^{A}_{20} = 15$ eingesetzt, die sich nach Formel [39] rechnerisch für ein kugelförmiges Teilchen des partiellen spezifischen

Volumens V = 0,8 ergibt, welches eine Sedimentationskonstante von $s^A_{20} = 3{,}6$ in Methanol aufweist. Beide Kurven sind in Abb. 32 übereinandergezeichnet. Obwohl die Versuchsbedingungen eine zuverlässige Diffusionsmessung nicht zulassen, kann man sich doch vorstellen, daß die den betrachteten Gipfel hervorrufende sedimentierende Substanz mit einer Diffusionskonstanten diffundiert, die nahe bei dem

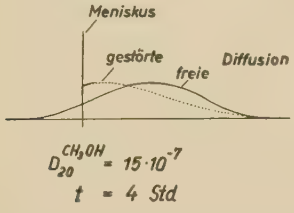


Abb. 32 Diffusionsvergleich: a) freie Diffusion einer kugelförmigen Partikel mit der Sedimentationskonstante wie die von C-HCl, b) durch den Meniskus gestörte Diffusion im Clupein-Versuch Nr. 23 (s. Abb. 30, 31)

errechneten Wert von $D^A_{20} = 15$ liegt; denn beide Kurven schließen gleich große Flächen ein und besitzen gleiche Höhe und recht ähnlichen Verlauf.

Das partielle spezifische Volumen V von Clupein wurde nicht bestimmt, da wegen der Unsicherheit der Werte für s und D eine genaue Bestimmung des Molekulargewichts nicht in Frage kommt. Da bei der Sedimentation von Clupein in Wasser kleine Banden vorgefunden wurden, die zum Teil nach oben in Richtung nach dem Meniskus wanderten, so muß evtl. damit gerechnet werden, daß V nahe oberhalb des Kehrwertes der Dichte des Wassers liegt. Allerdings gilt diese Beobachtung lediglich für die Gradientenerscheinungen mit den kleinen Gipfeln, die auch in Abb. 30 bei den ersten Kurven von unten zu sehen sind. Diese Gipfel traten in methanolischen Lösungen immer wieder auf und sedimentierten etwa in derselben Größenordnung wie die vom Meniskus herkommenden Gradientengipfel. — Dies war übrigens eine für Clupein typische, zunächst als Störung zu bezeichnende Erscheinung, deren Ursache sich nicht erkennen ließ.

Nimmt man, was immerhin wahrscheinlich ist, für die Clupeinmoleküle Kugelgestalt an und legt die gefundenen ungefähren Werte für die Sedimentationskonstante zugrunde, so bekommt man folgende Aufstellung, in die einmal der Wert V = 1, zum andern der häufig bei Eiweißstoffen anzutreffende Wert V = 0,75 (vergl. *37*, aber auch **4**, *22*, *35*) eingesetzt sind:

Gemessen	Angenommen	Berechnet	
s^A_{20}	V^A_{20}	M*)	D^A_{20}**)
1	1	3 600	
1	0,75	2 500	
3,6	1	24 700	16,9
3,6	0,75	17 300	12,4

Oben wurde erwähnt, daß man aus anderen Untersuchungen für Clupein ein Molekulargewicht zwischen M = 2000 und M = 11000 vermutet. Danach wäre, wie die Aufstellung zeigt, die Sedimentationskonstante in Alkohol ebenfalls in der Größenordnung von s = 1 oder s = 2 zu suchen. Das Ergebnis unserer Versuche ist also für diese Vorstellung immerhin als eine weitere Stütze anzusehen. Um genauere Messungen anstellen zu können, muß man aber auch bei Verwendung von Methanol als Lösungsmittel für die Sedimentation ein stärkeres Zentrifugalfeld zur Verfügung haben als die 187000-fache Erdbeschleunigung, die nach Abb. 27 bei unserer Zentrifuge bei der Höchstdrehzahl von 50000 U/min herrscht.

Der in Abb. 30 gezeigte Versuchsablauf spricht deutlich dafür, daß die untersuchte Lösung nicht einheitlich ist. Man ist dazu geneigt, wenigstens die am Meniskus auftretenden Gradientengipfel je einer „Komponente" eines Gemisches zuzuordnen. Es kann sich aber auch dabei schon um eine Übereinanderlagerung von mehreren Gipfeln und dementsprechend von mehreren Molekülarten handeln, die sich nicht allzusehr unterscheiden oder auch teilweise nur in geringer Menge auftreten. Möglicherweise haben aber auch die zunächst als „Störungen" ausgesprochenen kleineren Gipfel ihre Ursache in einer Uneinheitlichkeit der gelösten Substanz.

Daß die verwendeten Clupeinlösungen aus mehreren Bestandteilen bestehen, ist im Rahmen der Arbeiten unseres Institutes auch anderweitig wahrscheinlich gemacht worden, so z. B. durch etwa gleichzeitig von Stamm ausgeführte Elektrophoreseversuche. Trifft diese Annahme zu, so ist allerdings auch darin ein Grund dafür zu sehen, daß die Sedimentationsmessungen so unbefriedigend verlaufen sind. Bekanntlich lassen sich Messungen der Sedimen-

*) nach Formel [37].
**) nach Formel [39].

tationskonstanten nur an solchen Lösungen genau durchführen, die nur aus einer begrenzten Zahl von hinreichend verschieden rasch sedimentierenden Substanzen bestehen. Dabei müssen benachbarte Gradientengipfel wenigstens so weit voneinander entfernt sein, daß man beiderseits des höchsten Punktes noch ein abfallendes Stück des Kurvenverlaufes erkennen kann.

Künftige Messungen zur Bestimmung der molekularen Daten von Clupein hätten also neben einer Verbesserung der apparativen Mittel weiterhin zur Voraussetzung, daß eine Trennung der verschiedenen Bestandteile stattgefunden hat.

Zusammenfassung

Nach einem Überblick über die verschiedenen bisher zur Anwendung gekommenen Verfahren und Vorrichtungen zur Bestimmung von Molekulargewichten und anderen molekularen Eigenschaften mittels Ultrazentrifuge wird auf die Vorteile hingewiesen, die eine gradientenkurvenschreibende Registrierung von Ultrazentrifugenversuchen aufweist. Die vom Verf. entwickelte, auch für Diffusions- und Elektrophoreseversuche u. a. m. geeignete Universal-Registriermethode wird zunächst in Konstruktion und Wirkungsweise beschrieben. Besonders die meßtechnischen Eigenschaften der entstehenden Registrierdiagramme werden rechnerisch untersucht und mit den apparativen Abmessungen in Beziehung gesetzt.

Der zweite Teil der Arbeit ist den Ergebnissen der Ultrazentrifugierung von bisher noch wenig untersuchten Eiweißkörpern gewidmet, insbesondere unter Anwendung der neuen Registriermethode. Zunächst wird auf einige Abänderungen an dem Aufbau der bekannten Phywe-Ultrazentrifuge hingewiesen. Bei der Prüfung der Leistungsfähigkeit der neuen optischen Meßmethode wurden eigens zu diesem Zweck hergestellte feste Schlierenpräparate, sogenannte Normalschlieren verwendet. Mit Hilfe einer Normalschliere wurde wohl erstmals ein objektiver Vergleich der Kurven durchgeführt, die an verschiedenen Orten mit verschiedenen Verfahren von dem gleichen Präparat erzielt wurden. Dieser Vergleich sowie eine Reihe von Eichversuchen an gut untersuchten Substanzen zusammen mit einer eingehenden Fehlerbetrachtung bestätigten, daß die Universal-Registriermethode für genaue Auswertung örtlich und zeitlich sich ändernder Konzentrationsgradienten geeignet ist.

Von der Desoxyribonucleinsäure aus Heringssperma wurden Sedimentationskonstante und Diffusionskonstante in der Ultrazentrifuge gemessen und das partielle spezifische Volumen $\bar{V}$ bestimmt. Daraus wurde ein Molekulargewicht von 750000 errechnet, das mit den Werten anderer Autoren übereinstimmt, soweit die mangelhafte Reproduzierbarkeit unserer Versuchsergebnisse einerseits und die untereinander stark abweichenden Resultate aus dem Schrifttum andererseits einen solchen Vergleich zulassen. Den auffällig großen Schwankungen in dem Verhalten der DNS wurde weiter nachgegangen mit einer Versuchsführung, die zu der Fragestellung Anlaß gibt, ob es möglich ist, daß sich die Sedimentationskonstante der Nucleinsäuremoleküle bei einer Änderung des Zentrifugalfeldes verändern kann.

Die Bestimmung der Sedimentationsgeschwindigkeit der kleinen Clupeinmoleküle wurde ermöglicht durch die Verwendung des Methylalkohols als spezifisch besonders leichtes Lösungsmittel. Die gefundenen Ergebnisse stehen mit der Auffassung im Einklang, daß es sich um Moleküle mit einem Molekulargewicht zwischen 2000 und 10000 handelt. Eine genaue Messung der Sedimentationskonstanten war nicht möglich, einmal wegen der Uneinheitlichkeit der untersuchten Präparate und zum anderen deshalb, weil die Diffusion von so langsam sedimentierenden kugelförmigen Teilchen sich bei der langen Versuchsdauer störend bemerkbar macht.

Für ihr großes Interesse und für die Unterstützung bei der Ausführung der Untersuchungen ist der Verfasser den Herren Prof. Dr. B. Rajewsky und Prof. Dr. K. Felix zu Dank verpflichtet, Herrn Prof. Dr. K. Felix auch dafür, daß er die Arbeit mit den Mitteln seines Instituts ermöglicht hat. Für ein Stipendium sei der Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft an dieser Stelle gedankt.

Literaturverzeichnis

1) Andersson, K. I. I., Nature London **143**, 720 (1939).

3) Bergold, G., Z. Naturforschung **1**, 100 (1946).

4) Bergold, G., Z. Naturforschung **2b**, 122 (1947).

5) Bomke, H., Die Naturwissenschaften, **1944**, S. 185.

6) Daimler, B. H., Chemie-Ingenieur-Technik, **1950**, S. 546, Bd. 22.

8) Felix, K. und Mitarbeiter, Hoppe-Seylers Z. f. physiol. Chemie **286**, 67 (1950).

9) Gessner, H., Kolloid-Z. **38**, 115 (1926).

10) Gofman, J. W. und Mitarbeiter, Science **111**, 166 (1950).

11) Greenstein, Adv. Prot. Chem. **1**, 209 (1944).

12) Gulland, J. M., Cool Spring Harbour Symposium 1947.

13) Loewe, H., Pharmazie **4**, 416 (1949).

14) Leitz-Werke Wetzlar, Prospekt: Liste Photo Nr. 7758, b.

16) Markham, R. und Mitarbeiter, Parasitology **34**, 315 (1942).

17) Meyerhoff, G., Makromolekulare Chemie **5**, 161 (1950).

18) Michaelis, L., Adv. Prot. Chem. **1944**, S. 53.

19) Miller, G. L. und Andersson, K. I. I., J. biol. Chem. **144**, 459 (1942).

20) Mortensen, T. A., Rev. Scient. Instr. **21/1**, 3 (1950).

21) Mosimann, H. und Svedberg, Th., Kolloid-Z. **100**, 99 (1942).

22) Oncley, J. L. und Mitarbeiter, J. of Phys. and Coll. Chem. **51**, 184 (1947).

23) Philippoff, W., Viskosität der Kolloide, im Handbuch der Kolloidwissenschaften in Einzeldarstellungen, Band 9 (Dresden 1942).

24) Philpot, G. St. L., Nature London **141**, 283 (1938).

25) Phywe-A. G., Göttingen, Prospekt: U 2e/49, „Ultracentrifuge".

26) Pontius, D., Dissertation Frankfurt a. M. 1950.

27) Rauen, H. M., Sammelreferat Physiologentagung 1949, Angew. Chemie **62**, 169 (1949).

28) Rothen, A., J. biol. Chem. **152**, 679 (1944).

29) Schardin, H., Ergbn. exact. Naturwissensch. **20** (1942).

30) Schlenk, F., Adv. in Enzymology **9**, 455.

31) Schwander, H. und Mitarbeiter, Helv. Chim. Acta **34**, 436 (1951).

32) Smith, E. und Mitarbeiter, J. biol. Chem. **177**, 305 (1948).

33) Stamm, W. J., Dissertation Frankfurt a. M. 1950.

34) Stern, K. G., The Yale J. of Biol. and Med. **19**, Nr. 6 (1947).

35) Schramm, G. und Mitarbeiter, Z. Naturforschung **1**, 328 (1946).

36) Schramm, G., Vortrag über die Nucleinsäuren, gehalten auf dem Colloquium: „Mikroskop. u. chem. Organisation der Zelle" der Ges. f. physiolog. Chem. in Mosbach/Bd. (1951).

37) Svedberg, Th. und Pedersen, K. O., Die Ultrazentrifuge, in Handbuch der Kolloidwissenschaften in Einzeldarstellungen, Bd. **7** (Dresden 1940).

38) Svensson, H., Kolloid-Z. **87**, 181 (1939).

39) Umschau, **50**, 155 (1950).

40) Waldschmidt-Leitz, E., Makromolekulare Chemie **2**, 120 (1948).

41) Handbuch der Physik, Bd. III, Mathematische Hilfsmittel in der Physik (Berlin 1928).

42) Specialized Instruments Corporation, Belmont, California, z. B. im Werbetext „Boundaries by refractive index" in Rev. scient. Instr. 1951.

43) Svensson, H., Acta chemica Scandinavia **3**, 1170—1178 (1949).

44) Svensson, H., Acta chemica Scandinavia **4**, 399—403 (1950).

45) Svensson, H., Acta chemica Scandinavia **4**, 1329—1346 (1950).

46) Svensson, H., Acta chemica Scandinavia **5**, 72—84 (1951).

47) v. Sanden, K., ETZ **72**, 609 (1951).

Anmerkung zu Literaturzitat (31):

In der Arbeit von Schwander sind u. a. auch die Ultrazentrifugenarbeiten von Cecil und Ogston zitiert, die den Ergebnissen von Gulland (12) zugrundeliegen und von Schramm (36) ebenfalls erwähnt worden sind.

Aus der Medizinischen Forschungsanstalt (Biochemische Abteilung) der Max-Planck-Gesellschaft, Göttingen (Direktor: Prof. Dr. med. K. Thomas)

Grenzflächenuntersuchungen an langkettigen polaren Verbindungen im Hinblick auf deren biologisches Verhalten

Von Günther Weitzel, Anna-Maria Fretzdorff, Siegfried Heller und Ernst Graeser

Mit 12 Abbildungen

(Eingegangen am 3. März 1952)

Im folgenden berichten wir über unsere Untersuchungen an monomolekularen Filmen langkettiger Verbindungen, die aus zwei Gründen zu einer Reihe von neuartigen Ergebnissen geführt haben: Wir benutzten einerseits wesentlich verfeinerte, teilweise vollkommen neue Meßmethoden, andererseits stützten wir uns auf ein umfangreiches Material reinster, synthetisch dargestellter und großenteils bisher nicht bekannter Substanzen. Wir prüften die gleichen Verbindungen nicht nur auf ihre Grenzflächen-Eigenschaften, sondern auch hinsichtlich ihres biologischen Verhaltens, z. B. in Stoffwechselversuchen am höheren Tier und in mikrobiologischen Reihenversuchen. Dadurch ergaben sich wertvolle Vergleichsmöglichkeiten und neue Einblicke in die Zusammenhänge zwischen Filmverhalten und biologischer Wirkung. Außerdem zogen wir die Film-Untersuchungen heran zur Konstitutionsaufklärung von Fettsäuren ungewöhnlicher Struktur, wie wir sie aus biologischem Material isolierten, und gelangten durch die an Grenzflächen-Messungen entwickelten Vorstellungen zu einer Deutung des natürlichen Vorkommens verzweigtkettiger Fettsäuren in manchen Bakterien und auch in höheren Tieren.

Methodik

Bei der Aufnahme der F/A-Isotherme („Schubmessung") handelt es sich bekanntlich darum, einen monomolekularen Film zusammenzuschieben und die dazu erforderliche Kraft in Abhängigkeit von der filmbedeckten Fläche zu messen. Hierfür geeignete Apparate bezeichnen wir in Übereinstimmung mit einem Vorschlage von Trurnit[1]) als „Schubmesser", nicht wie bisher üblich als „Film-Waage". Die Kraft wird in Dyn/cm, die Fläche in Å²/Molekel

[1]) Trurnit, H. J., Fortschr. Chem. organ. Naturst. **4**, 347 (1945).

angegeben. Bisher benutzte man hierzu allgemein Apparate, bei denen die Schubkräfte durch einen beweglichen Schwimmer aufgenommen und über einen Torsionsdraht auf einen beweglichen Zeiger übertragen wurden. Entsprechende Apparate sind beschrieben bei Adam[2]), Trurnit[3]), Kalousek[4]) u. a.; ein Meßorgan anderer Art unter Vermeidung eines Torsionsdrahtes wurde im Laboratorium von Stenhagen[5]) entwickelt. Die Nachteile fast aller dieser Apparate bestehen in der großen Störanfälligkeit und leichten Verletzlichkeit des Schwimmers mit der Gefahr des Undichtwerdens, der umständlichen Änderung des Meßbereiches durch Auswechseln des Torsionsdrahtes und der langwierigen Nullkompensation, so daß Serienmessungen mit automatischer Registrierung sich von selbst verbieten.

Unsere Apparatur, die frei ist von Schwimmer und Torsionsdraht, läßt sich kurz folgendermaßen beschreiben (siehe hierzu [6]): Wir verwenden einen aus einem Stück Flachmessing gearbeiteten, vernikkelten Metalltrog (Wasseroberfläche 100mal 800 mm, Wassertiefe 6 mm), der durch an der Unterseite befindliche Kupferrohre, die mit Wasser durchströmt werden, auf Temperaturen zwischen 5 und 40° gehalten werden kann. Die Abgrenzung der filmbedeckten von der filmfreien Wasseroberfläche erfolgt durch eine elastische „Wand". Diese besteht aus einer senkrecht die Wasseroberfläche durchschneidenden, an zwei Federgelenken aufgehängten Barriere aus paraffiniertem Messingblech. Sie ist durch eine gewellte Tombakfolie absolut dicht mit den Trogrändern verbunden. Auf diese Weise wird eine der Hauptfehlerquellen älterer Apparate, das Undichtwerden des Schwimmers und das Überkriechen des Films, vermieden. Die unter dem Filmdruck (bzw. Schub) stehende Barriere erfährt Auslenkungen, die weniger als 0,1 mm betragen und die mechanisch die Drehung eines Spiegels bewirken. Dieser führt das optisch entworfene Bild einer Einfadenlampe über die Fläche eines Photoelementes. Die Anordnung ist so gewählt, daß die bei Spiegelbewegung auf das Photoelement fallende Lichtmenge sich proportional zur Spiegelbewegung ändert. Die vom Photoelement gelieferten Ströme werden mit Hilfe eines Galvanometers automatisch registriert.

Durch die Umwandlung der mechanischen Bewegungen in elektrische Ströme kann die Registrierung an beliebiger Stelle im Raume und auch doppelt vorgenommen werden. Dadurch sind wir in der Lage, den Ablauf der Messung nicht nur in der lichtdichten Registrierkassette festzuhalten, sondern durch Lichtanzeiger auf Mattscheibe gleichzeitig am Schaltpult zu verfolgen, wobei man außerdem an jeder gewünschten Stelle der Messung die Empfindlichkeit vom Schaltpult aus verändern kann. Ein erschütterungsfrei arbeitender Synchronmotor besorgt die Drehung der Registriertrommel und die Bewegung des Schiebebarrens, der die filmbedeckte Oberfläche laufend verkleinert. Die Auswertung der registrierten Kurve ergibt ohne weiteres die zu jedem Flächenwert gehörende Schubgröße in Dyn und erlaubt damit die Aufstellung der F/A-Isotherme. Die mehr als 2500 Messungen, die wir bisher mit diesem Gerät ausgeführt haben, ergaben stets ausgezeichnet reproduzierbare Ergebnisse.

Für die Interpretation der erhaltenen Kurven war es sehr erwünscht, außer der F/A-Isotherme auch das Grenzflächenpotential bzw. das Dipolmoment der monomolekularen Filme zu messen. Infolgedessen stellten wir uns die Aufgabe, gleichzeitig mit der F/A-Kurve auch das Grenzflächenpotential U kontinuierlich zu registrieren, so daß der Apparat am Ende der Messung auf dem gleichen Papierstreifen zwei übereinanderliegende Kurven liefern sollte mit der Möglichkeit, die zu jedem Flächenwert in Å² gehörenden Dyn- und Potentialwerte gleichzeitig abzulesen.

Hierfür waren die gebräuchlichen Methoden nicht sehr geeignet. Man bestimmte bisher das Grenzflächenpotential mit Hilfe der Poloniumelektrode[7–11]) oder mit der

[2]) Adam, N. K., The Physics and Chemistry of Surfaces 3. Aufl. (Oxford 1941).
[3]) Trurnit, H. J., Z. Naturforschung **2b**, 258 (1947).
[4]) Kalousek, M., J. chem. Soc. (London) **1949**, 894.
[5]) Ställberg-Stenhagen, St. u. E. Stenhagen, Nature (London) **159**, 814 (1947).
[6]) Heller, S., A.-M. Fretzdorff u. G. Weitzel, Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. **288**, 32 (1951).
[7]) Schulman, J. H. u. E. K. Rideal, Proc. Roy. Soc. A **130**, 259 (1931).
[8]) Harding, J. B. u. N. K. Adam, Trans Farad. Soc. **29**, 837 (1933) u. Proc. Roy. Soc. A **138**, 411 (1932).
[9]) Harkins, W. D. u. E. K. Fischer, J. chem. Physics **1**, 852 (1933).
[10]) Hughes, A. H., J. Yudkin, I. Kemp u. E. K. Rideal, J. chem. Soc. **1934**, 1105.
[11]) Harkins, W. D., E. F. Garman u. H. E. Ries, J. chem. Physics **3**, 692 (1935).

Schwingsonde[12]), [13]). Bei beiden Verfahren tastet man den Film durch punktförmige Messungen an verschiedenen Stellen ab, erfaßt dadurch gegebenenfalls lokale Störungen und Inhomogenitäten der Filmstruktur, erhält aber nicht immer sichere Einsicht in den Gesamtzustand des Films. Hinzu kommen hohe Empfindlichkeit gegen äußere elektrische Störungen (Poloniumelektrode) sowie die Gefahr mechanischer Beeinflussung des Films durch die Messung selbst (Schwingsonde).

Wir gingen daher zu einem anderen Meßprinzip über[14]): Es wird der dielektrische Verschiebungsstrom bestimmt, der beim Zusammenschieben des Films einen Kondensator durchsetzt, welcher gebildet wird von der Oberfläche des monomolekularen Films und einer plattenförmigen Elektrode, die hoch isoliert in geringem Abstand über dem Film angeordnet ist. Als Maß für die Größe des Verschiebungsstromes dient der mit einer Elektrometerröhre gemessene Spannungsabfall an einem Hochohmwiderstand, welchen der Verschiebungsstrom durchfließt. Die erhaltene Kurve stellt daher nicht das Grenzflächenpotential selbst, sondern seinen Differentialquotienten dar in Abhängigkeit von der pro Einzelmolekel des Films beanspruchten Fläche. Die plattenförmige Elektrode ist so groß gewählt, daß die erhaltene Kurve gute Mittelwerte liefert, unabhängig von etwaigen lokalen Inhomogenitäten in der molekularen Struktur des Films. Durch die Registrierung des Differentialquotienten werden alle, den gesamten Film in gesetzmäßiger Weise betreffenden Änderungen mit höchster Schärfe erfaßt.

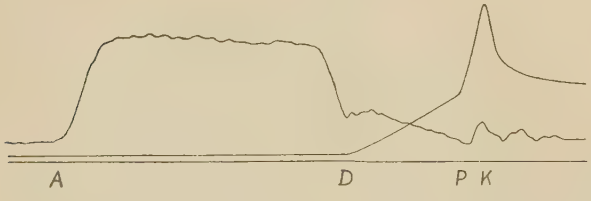


Abb. 1 F/A- und $\frac{dU}{dA}/A$-Isothermen als Originalkurven von n-Palmitinsäure auf Wasser bei 20°

In Abb. 1 sind für n-Palmitinsäure, die wir als Eichsubstanz benutzen, die Originalkurven für Schubmessung und Änderung des Grenzflächenpotentials bei 20° wiedergegeben in der Form, wie sie unsere Apparatur liefert. Die Kurven entsprechen dem Verlauf der Messung von links nach rechts. Die F/A-Kurve zeigt im Punkte D den bei der gewählten Empfindlichkeit beginnenden Anstieg des Dynwertes. Mangels besserer Definition pflegen wir Punkt D mit dem sogen. Kondensationsbeginn des Filmes gleichzusetzen, bezeichnen D daher auch als „Kondensationspunkt" oder „Dichtpunkt". In Höhe des Punktes P hat die Kurve einen kurzen, aber deutlich erkennbaren, fast waagerechten Verlauf, von uns als „Plateau" bezeichnet. Näheres über die Verwendung von P für die Dyn-Eichung siehe in [6]). Punkt K entspricht dem Zusammenbruch (Kollaps) des Films. Die Änderung des Grenzflächenpotentials $\left(\frac{dU}{dA}/A\right)$ beginnt weit vor dem „Dichtpunkt„ D im Punkte A und zeigt mit einwandfreier Reproduzierbarkeit an, daß hier eine wesentliche Umwandlung in der Filmstruktur vor sich geht. Mißt man die F/A-Kurve mit sehr hoher Empfindlichkeit (etwa 0,001 Dyn), so stellt man im Punkte A ebenfalls bereits eine Abweichung in den Dynwerten von dem bis dahin praktisch geradlinigen Verlauf (pv = const., Hyperbel) fest. Die Änderung des Grenzflächenpotentials während des Zusammenschiebens findet also in der Hauptsache zwischen den Punkten A und D statt. In den folgenden Abschnitten wenden wir uns der Interpretation der F/A-Isothermen und sodann den Ergebnissen der Potentialmessungen bei verschiedenen langkettigen grenzflächenaktiven Verbindungen zu.

Bisher offene Fragen

In den bisherigen Untersuchungen an monomolekularen Filmen polarer aliphatischer Verbindungen auf Wasser, womit sich seit den klassischen Arbeiten Langmuirs[15]) zahlreiche Autoren befaßt haben, ergab sich für verschiedene Arten langkettiger Verbindungen wie Monokarbonsäuren, Alkohole, Ester, Amide, Amine, Methylketone, Glyzeride usw. stets als Flächenbedarf der Einzelmolekel bei dichtester Packung im Film, d. h. im Moment des Zusammenbruchs, der gleiche Wert von rd. 19,5 Å². Auch in unseren, mit der im vori-

[12]) Yamins, H. G. u. W. A. Zisman, J. chem. Physics **1**, 656 (1933).
[13]) Porter, E. F., J. Amer. chem. Soc. **59**, 1883 (1937).
[14]) Heller, S., A.-M. Fretzdorff u. G. Weitzel, Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. **289** (1952).
[15]) Langmuir, J., J. Amer. chem. Soc. **39**, 1848 (1917).

gen Abschnitt besprochenen Apparatur ausgeführten Messungen bestätigte sich dieser Wert, der heute allgemein als gesichert angesehen wird. Dagegen sind fast alle Vorstellungen zum speziellen Verhalten der filmbildenden Molekeln im kondensierten Film heute noch stark umstritten. Verschiedene Deutungsversuche sind den am kristallisierten Zustand gewonnenen Anschauungen entlehnt worden, aber bereits der Flächenbedarf der einzelnen Fettsäure-Molekel im Kristall stimmt nicht mit dem obengenannten minimalen Flächenbedarf im Film überein, sondern beträgt nur 18,4 Å². Diese außerhalb der Fehlergrenze liegende Differenz war bisher nicht zu erklären. Weiterhin war bisher ungeklärt, inwieweit die langkettigen Molekeln im Film aufgerichtet sind und ob und wann sie mit fortschreitender Kondensation die Vertikalstellung erreichen. Schließlich ließ sich bisher nichts Näheres darüber sagen, ob überhaupt und in welchem Maße die Molekeln im kondensierten Film Rotationsbewegungen ausführen. Wir haben in den letzten Jahren auf breiter Basis die Filme normaler Ketten mit denen verzweigtkettiger Verbindungen verglichen und dabei eine Reihe von Erkenntnissen gewonnen, die zu einer Vertiefung und Verfeinerung der bisherigen Vorstellungen vom Film-Verhalten langkettiger Verbindungen geführt haben. Für die Spreitungsmessungen an verzweigtkettigen Säuren synthetisierten wir lückenlose homologe oder analoge Reihen mit jeweils nur einer Variablen, so daß die zwischen den einzelnen Gliedern der Reihe im Film-Verhalten auftretenden Differenzen stets eindeutig der jeweiligen Änderung der chemischen Konstitution zuzuordnen waren.

Homologe α-n-Alkyl-stearinsäuren[16], [17])

Von den α-n-Alkyl-stearinsäuren synthetisierten wir[16]) zwölf Glieder (α-Methyl- bis α-n-Dodecyl-stearinsäure), die sich untereinander nur durch die Länge ihrer α-ständigen Seitenkette unterscheiden; diese wächst von Glied zu Glied der Reihe um eine CH_2-Gruppe. Die F/A-Diagramme[17]) der monomolekularen Filme auf Wasser ergaben hier einen gesetzmäßigen Zusammenhang zwischen Flächenbedarf der Einzel-Molekel und Länge der Seitenkette. Von α-Methyl- bis α-n-Butyl-stearinsäure nahm der Flächenbedarf fast geradlinig zu, mit weiter wachsender Seitenkette verlangsamte sich die Zunahme, und etwa ab α-n-Oktyl-stearinsäure bewirkte eine weitere Verlängerung der Seitenkette keine Erhöhung des Flächenbedarfs mehr. In Abb. 2 sind die F/A-Isothermen von α-Methyl- bis α-n-Butyl-stearinsäure zusammen mit n-Stearinsäure dargestellt.

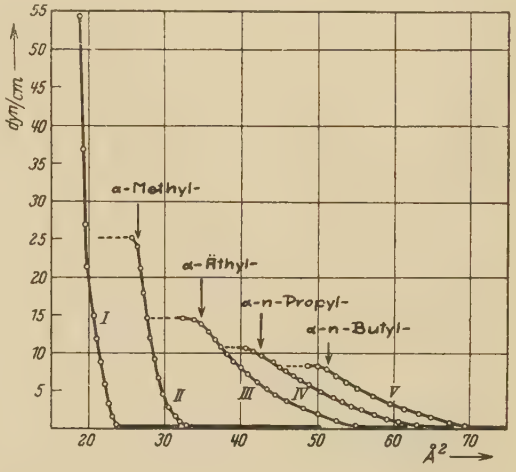


Abb. 2 F/A-Diagramme von α-n-Alkyl-stearinsäuren

Die Erhöhung des Flächenbedarfs pro Molekel als Folge des seitenständigen Alkylrestes ist beträchtlich, z. B. liegen die Flächenwerte im Kollaps für Propyl-, Butyl- und Amyl-stearinsäure bei 42,3, 50,7 und 55,8 Å²/Molekel. Das sind Werte, bei denen die Filme normaler Säuren noch expandiert sind, und bei denen methylverzweigte Säuren noch weit vom Kollaps entfernt sind. Einen Überblick über die Beziehungen zwischen Flächenbedarf und gleichmäßig wachsender Seitenkette gibt Abb. 3, wobei die obere Kurve den Flächenwerten zu Kondensationsbeginn (d. h. am „Dichtpunkt"), die untere denen im Zusammenbruch des Films entspricht.

Aus den beiden Kurven der Abb. 3 geht hervor, daß kurze Seitenketten (bis C_3 oder C_4) eine Form einnehmen müssen, welche die Querschnittsfläche der Gesamtmolekel stark beeinflußt, daß Seitenketten mittlerer Länge (etwa C_5 bis C_7) räumlich so anordnet sein müssen, daß sie den Flächenbedarf der Molekel relativ (pro C-Atom gerechnet) weniger vergrößern, und daß schließlich lange Seitenketten (von C_8 bzw. C_8 an aufwärts) eine Form haben müssen,

[16]) Weitzel, G. u. J. Wojahn, Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. **285**, 220 (1950).
[17]) Weitzel, G., A.-M. Fretzdorff u. W. Savelsberg, ebenda **285**, 230 (1950).

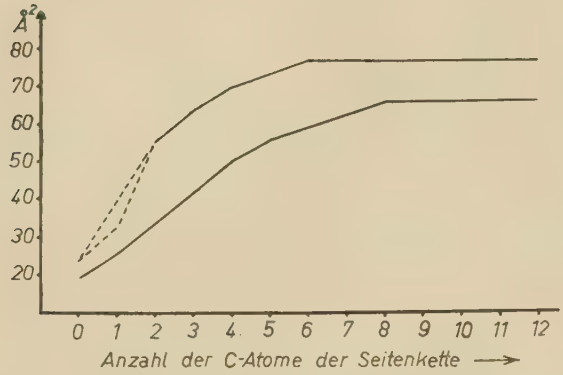


Abb. 3 α-n-Alkyl-stearinsäuren. Flächenbedarf im „Dichtpunkt" und im Kollaps

bei der eine Verlängerung des seitenständigen Restes die Querschnittsfläche der Molekel nicht mehr verändert. Dies führt zu der Vorstellung, daß die Seitenkette mit wachsender Länge sich mehr und mehr der Hauptkette zuneigt und von einer bestimmten Länge ab (bei Kondensationsbeginn etwa ab C_6, beim Kollaps ab C_8) parallel zur Hauptkette verläuft. Dieser Sachverhalt spricht aber dagegen, daß die Molekeln bei Beginn des Schubanstiegs noch schräg auf dem Wasser liegen und während des Zusammenschiebens noch stark geneigt sind. Vielmehr ist anzunehmen, daß bereits zu Kondensationsbeginn annähernd vertikale Stellung der Hauptkette vorliegt, und daß auch die lange Seitenkette unter dem Einfluß des wachsenden Schubs vertikal gerichtet wird. Nur dann kann der Fall eintreten, daß eine weitere Verlängerung der Seitenkette auf die Grundfläche der pallisadenartig im Film stehenden Molekeln keinen Einfluß mehr ausübt, wie aus den Meßergebnissen hervorgeht.

Aus diesen an α-n-Alkyl-stearinsäuren gewonnenen Meßergebnissen lassen sich nicht nur wesentliche Hinweise für das Vorliegen vertikaler Stellung der Molekeln im kondensierten Film ableiten, sondern es kann auch die Frage rechnerisch angegangen werden, ob und inwieweit die Molekeln im Film rotieren. Berechnet man an Hand des Strukturmodells einer α-Alkyl-stearinsäure den Flächenbedarf bei vertikaler Stellung, dann erhält man Werte, die gegenüber den im kondensierten Film gemessenen Daten zu niedrig liegen. Nimmt man zusätzlich Rotation der Molekeln an, so überstreichen diese bei vollständiger Rotation Kreisflächen, die die gemessenen Flächenwerte weit übersteigen. Um Übereinstimmung mit den Meßergebnissen zu erhalten, muß man mit nicht vollständiger Rotation rechnen, oder es müßte, falls vollständige Rotation vorliegen sollte, der Valenzwinkel an der Verzweigungsstelle geringfügig deformiert sein. Auf die hiermit verbundenen Fragen gehen wir im folgenden Abschnitt ein, der sich in der Hauptsache mit dem Film-Verhalten nicht-verzweigter Ketten befaßt.

Geradkettige Fettsäuren

In Abb. 4 ist eine normale Palmitinsäure in der gestreckten Zickzack-Form dargestellt, wobei entsprechend der vertikalen Stellung im monomolekularen Film die Carboxylgruppe in die Wasseroberfläche eintaucht. Der zugrundegelegte mittlere Atomradius des Kohlenstoffs beträgt nach Pauling[18]) 0,77 Å, das entspricht einem C-C-Abstand von 1,54 Å. Als Wirkungsradius legen wir nach Magat[19]) 1,63 Å zugrunde, für den C-C-Winkel setzen wir 109° 27′ an.

Für geradkettige höhere Fettsäuren beträgt der Flächenbedarf pro Molekel bei dichtester Packung im Film, d. h. im Moment des Zusammenbruchs, ca. 19,5 Å. Die in Abb. 4 dargestellte n-Palmitinsäure hat einen Querdurchmesser von 4,2 Å² und demnach einen Radius von 2,1 Å. Berechnet man mit diesem Radius die Querschnittsfläche, so erhält man den Wert 13,85 Å, also einen im Vergleich mit dem Experiment viel zu niedrigen Flächenbedarf. Dies

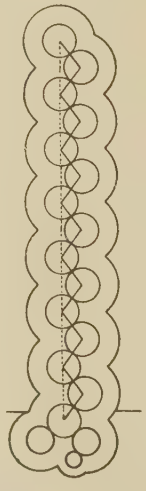


Abb. 4 Strukturmodell der n-Palmitinsäure

[18]) Pauling, L., The Nature of the Chemical Bond. (New York 1949).
[19]) Magat, M., Z. physik. Chemie, Abt. B. **16**, 1 (1932).

dürfte sich damit erklären, daß der Radius der Fettsäure nicht dem halben Durchmesser entspricht. Denn in Abb. 4 ist zu erkennen, daß die Achse der Kette nicht in der Mitte des Zickzackverlaufs liegt, sondern durch die Carboxylgruppe bestimmt wird, genauer gesagt, durch das im Wasser fixierte endständige Kohlenstoffatom. Demnach beträgt der Radius der Fettsäurekette $1{,}54 \cdot \sin 35° 16' + 1{,}63$ Å $= 2{,}52$ Å. Wenn man also bei vertikaler Stellung mit einer mehr oder weniger vollständigen Rotation rechnet, so erhält man für den minimalen Flächenbedarf einer unverzweigten Kette $2{,}52^2 \cdot \pi$ Å$^2 = 19{,}95$ Å^2. Wir befinden uns dabei in Übereinstimmung mit den von verschiedenen Autoren und auch von uns experimentell erhaltenen Werten von 19,5 — 20,5 Å^2.

In Abb. 4 sind die Sauerstoffatome der Karboxylgruppe mit dem Wirkungsradius 1,36 Å gezeichnet. Den Wirkungsradius des Hydroxyl-Wasserstoffs haben wir entsprechend der H-Brückenbindung nach Briegleb[20]) mit 0,5 Å angesetzt. Für den Radius der Karboxylgruppe erhalten wir demnach 2,43 Å; also einen etwas geringeren Wert als den oben mit 2,52 Å für die unverzweigte Kette berechneten. Wir schließen daraus, daß bei Rotation der aufgerichteten Fettsäure-Molekeln nicht die Karboxylgruppe, sondern die Paraffinkette für den Flächenbedarf maßgebend ist. Auch das stimmt mit dem Experiment überein, denn, wie oben bereits gesagt, haben die verschiedensten langkettigen Verbindungen (Säuren, Alkohole, Ester, Amide usw.) den gleichen minimalen Flächenbedarf, woraus hervorgeht, daß hierfür nicht die hydrophile Endgruppe, sondern die Kohlenwasserstoffkette verantwortlich ist.

Die bis jetzt unter der Annahme mehr oder weniger vollständiger Rotation der Molekeln entwickelten Vorstellungen gelten für das Verhalten im Film, im Kristall dagegen können wir Rotation nicht annehmen, so daß im Kristallzustand eine Rotationsachse, die von der COOH-Gruppe ausgeht, nicht existiert. Infolgedessen ist im rotierenden Zustand der Durchmesser der COOH-Gruppe (4,86 Å) größer als derjenige der Kohlenwasserstoffkette (4,2 Å), so daß nunmehr die Grundfläche der Molekel sich nur auf 18,5 Å^2 beläuft, entsprechend dem Radius der COOH-Gruppe von 2,43 Å. Auch dieser Wert stimmt wieder sehr genau mit dem Experiment überein: Nach Müllers[21]) röntgenographischen Messungen beträgt der Flächenwert pro Molekel beim Fettsäurekristall 18,3 Å^2. Damit ist erstmalig eine rechnerisch fundierte Deutung der bisher nicht erklärbaren Differenz in den Flächenwerten der Fettsäuremolekeln im Film und im Kristall gegeben, wobei wir lediglich auf der experimentell begründeten Annahme fußen, daß Rotationsbewegungen der Molekeln im Kristall praktisch nicht, im Film aber durchaus vorhanden sind.

Fettsäuren mit „durchwandernder" Methylgruppe[22]), [23]), [24]), [25])

Die oben besprochenen α-Alkyl-stearinsäuren stellen eine homologe Reihe dar, da sich benachbarte Glieder um je eine Methylengruppe unterscheiden. Anders liegen die Verhältnisse bei analogen Reihen, von denen wir u. a. sämtliche Monomethyl-palmitinsäuren und Monomethyl-stearinsäuren synthetisierten[22]),[23]) und im Film untersuchten[24]), [25]). Bei diesen haben alle Glieder der Reihe die gleiche Gesamt-Kohlenstoffzahl, die einzige Variable ist der Ort der Methyl-Verzweigung. Bei derartigen Reihen mit „durchwandernder" Methylgruppe zeigten die Filmmessungen, daß es für den Flächenbedarf der Einzelmolekel nicht gleichgültig ist, welches C-Atom der Kette methylsubstituiert ist. Es ergab sich u. a.[24]), [25]), daß bei den methylierten Palmitin- ebenso wie bei Stearinsäuren der Flächenbedarf/Einzelmolekel bei karboxylnaher Stellung der Verzweigung oszilliert in dem Sinne, daß jeweils die an ungeradzahligen C-Atomen*) methylierten Formen niedrigere Flächenwerte besaßen als die geradzahlig methylierten. Dieser Befund lag weit außerhalb der Fehlergrenze der Meßmethodik, war stets reproduzierbar und trat sowohl zu Kondensationsbeginn als auch im Kollaps auf, wie dies z. B. Abb. 5 für die Monomethyl-palmitinsäuren bei 30° zeigt.

[20]) Briegleb, G., Fortschr. chem. Forsch. **1**, 665 (1950).

[21]) Müller, A., Proc. Roy. Soc. (London) Ser. A **114**, 542 (1927).

[22]) Weitzel, G. u. J. Wojahn, Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. **287**, 66 (1951).

[23]) Weitzel, G. u. J. Wojahn, Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. **287**, 296 (1951).

[24]) Weitzel, G., A.-M. Fretzdorff u. S. Heller, ebenda **288**, 189 (1951).

[25]) Weitzel, G., A.-M. Fretzdorff u. S. Heller, ebenda **288**, 200 (1951).

*) C-Atom der Carboxylgruppe = Nr. 1.

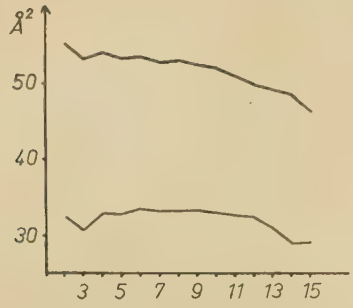


Abb. 5 Flächenbedarf der Monomethyl-palmitinsäuren bei 30°.
Ordinate: Flächenbedarf/Molekel in Å². Abszisse: Nr. des methylierten C-Atoms der Hauptkette. Obere Kurve: Flächenbedarf zu Kondensationsbeginn, d. h. im „Dichtpunkt" (Meßempfindlichkeit 0,1 Dyn). Untere Kurve: Flächenbedarf bei Zusammenbruch des Films

Zur Deutung dieses Befundes kommen wir auf das im vorhergehenden Abschnitt besprochene Filmverhalten langkettiger normaler Fettsäuren zurück. Dort wurde gezeigt, daß bei Rotation die Drehachse in der Karboxylgruppe, d. h. im C-Atom 1, beginnt und sich dementsprechend durch die Kohlenstoffatome 3, 5, 7 usw. fortsetzte, während die Kohlenstoffatome 2, 4, 6 usw. seitwärts der Drehachse liegen. Daraus ergibt sich, daß ein an geradzahligen Kohlenstoffatomenen der Kette angebrachter seitenständiger Rest bei Rotation einen größeren Kreisring überstreicht als ein Seitenrest, der sich an einem ungeradzahligen C-Atom befindet und demnach der Drehachse näher ist. Die experimentell gewonnene Oszillation entspricht dieser Vorstellung, denn der Flächenbedarf ist bei geradzahliger Substitution höher als bei ungeradzahliger, allerdings ist diese Oszillation nur bei karboxylnaher Methylierung vorhanden. Diese Tatsache läßt sich einleuchtend erklären: Die Molekeln sind mit ihren Karboxylgruppen im Wasser fixiert, während ihre der Wasseroberfläche abgekehrten Enden wesentlich freier beweglich sind (Ährenfeld). Daher dürfte mit wachsender Entfernung der Methylgruppe vom Karboxyl die Oszillation sehr bald verstreichen, da dann die Rotationsachse nicht mehr genau durch die ungeradzahligen C-Atome läuft.

In Abb. 6 ist auf Grund der oben genannten Ångstrom-Werte eine 2-Methyl-, in Abb. 7 eine 3-Methyl-palmitinsäure gezeichnet. Für die erstere errechnet sich bei Annahme vollständiger Rotation und völliger Einhaltung des C-C-Winkels an der Verzweigungsstelle an Hand des Modells ein minimaler Flächenbedarf von 52,04 Å², für die letztere von 31,56 Å²; gemessen wurden aber wesentlich geringere Werte. Somit läßt sich die im Experiment ermittelte Oszillation aus der Theorie zwar in gleichsinniger Weise, nicht aber in genauer Größe ableiten. Man erhält aber sofort die experimentell gemessenen Werte, wenn man eine entsprechende nicht vollständige Rotation zugrunde legt. Dabei zeigt die Rechnung, daß im statistischen Durchschnitt die 2-Methyl-palmitinsäure etwa 50%, die 3-Methyl-palmitinsäure etwa 80% derjenigen Kreisfläche in Anspruch nehmen, die sie gemäß ihrem Radius bei vollständiger Rotation beanspruchen würden. Es erscheint zunächst überraschend, daß nicht beide Säuren einen gleichen Prozentsatz der bei vollständiger Rotation zu erwartenden Kreisfläche über-

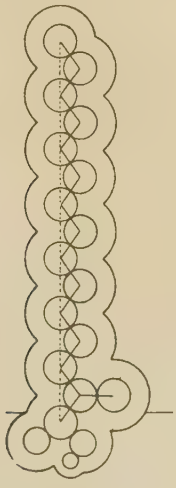


Abb. 6 Strukturmodell der 2-Methyl-palmitinsäure

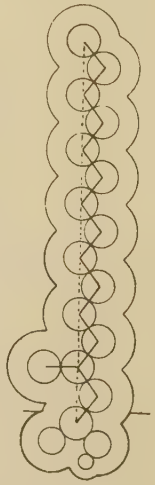


Abb. 7 Strukturmodell der 3-Methyl-palmitinsäure

streichen. Dies dürfte damit zusammenhängen, daß bei Substitution in 2 der Seitenrest weiter von der Drehachse entfernt ist als bei Substitution in 3 und damit die Wahrscheinlichkeit von Störungen mit benachbarten Molekeln bei der 2-Methyl-Verbindung größer ist. Will man dagegen an dem Vorhandensein vollständiger Rotation festhalten, so kommt man nur durch Annahme einer geringfügigen Valenzwinkel-Deformation an der Verzweigungsstelle und in ihrer Nachbarschaft zu Übereinstimmung mit den experimentellen Resultaten. Als wahrscheinlicher dürfte jedoch eine nicht vollständige Rotation bei völliger Einhaltung des C-C-Winkels anzusehen sein.

Über die Zusammenhänge zwischen Stellung der Methylverzweigung und Flächenbedarf/Molekel bei den 14 Monomethylpalmitinsäuren gab Abb. 5 (s. o.) Aufschluß; Abb. 8 stellt ein Übersichtsdiagramm ähnlicher Art für die 16 Monomethyl-stearinsäuren bei 10° dar. Abb. 8 gibt sehr anschaulich Antwort auf die Frage: Wie ändern sich die Flächenwerte pro Molekel, wenn der seitenständige Methylrest von karboxylnaher Stellung bis zum karboxylfernen Ende an der Fettsäurekette entlangwandert?

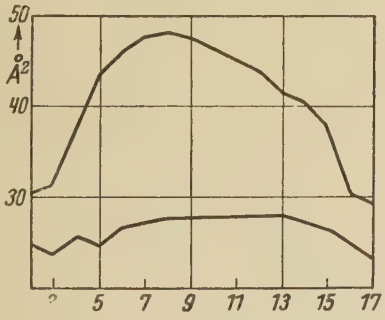


Abb. 8 Flächenbedarf der Monomethyl-stearinsäuren bei 10°
Ordinate: Flächenbedarf/Molekel in Å². Abszisse: Nr. des methylierten C-Atoms. Obere Kurve: Flächenbedarf/Molekel zu Kondensationsbeginn. Untere Kurve: Flächenbedarf pro Molekel beim Zusammenbruch des Films

In Abb. 8 sind die Querschnittsflächen sämtlicher Monomethylstearinsäuren beim Kondensationsbeginn, d. h. am „Dichtpunkt" (obere Kurve) und beim Kollaps (untere Kurve) dargestellt. Die zu Kondensationsbeginn gemessenen Werte sind sämtlich bei gleichgroßem Schub (ca. 0,1 Dyn/cm) erhalten worden, während die Dynwerte beim Kollaps je nach der Substanz etwas voneinander verschieden waren. Die Oszillation zwischen den an geradzahligen und den an ungeradzahligen C-Atomen methylierten Gliedern der Reihe ist in der oberen Kurve nur ganz in Karboxylnähe, in der unteren Kurve deutlicher zu erkennen. Die Flächenwerte zu Kondensationsbeginn (obere Kurve) bilden eine interessante Parallele zu den Schmelzpunkten der Monomethyl-stearinsäuren[23]). Bei durchwandernder Methylgruppe hat die Schmelzpunktkurve Muldenform, d. h. bei mittelständiger Methylierung treten die niedrigsten Schmelzpunkte der Reihe auf, hier werden die Kohäsionskräfte durch die Verzweigung offenbar am stärksten gestört. Diese Störung, aufgefaßt als räumliche Behinderung der geordneten Aneinanderlagerung, drückt sich ebenso in den Flächenwerten zu Kondensationsbeginn des Filmes aus. Bei mittelständiger Substitution erreicht der Flächenbedarf ein Maximum.

Man kann fragen, an welcher Stelle der Fettsäurekette die Verzweigung den Aufbau eines dichtgepackten Films am wenigsten stört. Diese Frage läßt sich aus der Schmelzpunktkurve ebenso wie aus dem Filmverhalten in gleicher Weise beantworten, denn in einer Reihe mit durchwandernder Methylgruppe hat stets die am karboxylfernen Ende, also am vorletzten C-Atom der Kette methylierte Säure den höchsten Schmelzpunkt und zugleich den geringsten Flächenbedarf. Dies konnten wir zeigen am Beispiel der 15-Methyl-palmitinsäure und 17-Methyl-stearinsäure[22,23]) Auch für den Film ist anzunehmen, daß die Behinderung der Aneinanderlagerung langer, annähernd vertikal auf der Wasseroberfläche stehender und rotierender Ketten durch sperrige Verzweigungen am geringsten ist, wenn der seitenständige Rest am karboxylfernen Kettenende sitzt, da dieses auch im kondensierten Film eine größere Beweglichkeit hat als der karboxylnahe Teil der Fettsäurekette.

Die oben angeführten Rechnungen zur Klärung der Zusammenhänge zwischen Flächenbedarf, Rotation und Aufrichtung der Molekeln in den Filmen von Alkylstearinsäuren und n-Palmitinsäure bezogen sich auf die beim Zusammenbruch des Films gemessenen Daten. Führt man die entsprechenden Rechnungen für den Kondensationsbeginn, d. h. für den Dichtpunkt D aus, dann ergibt sich, daß je nach Zugrundelegung vollständiger oder nicht vollständiger Rotation Abweichungen der

Rotationsachse von der Vertikalen anzunehmen sind, die im Höchstfalle wenige Grade betragen. Die Aufrichtung der Fettsäuremolekeln bis zur Näherung an die Vertikale muß demnach vor Kondensationsbeginn erfolgen. Auf experimentellem Wege kommt man dieser Frage näher, wenn man, wie oben bereits angedeutet wurde, die F/A-Messungen durch gleichzeitige Ermittelung des Grenzflächenpotentials bzw. seiner Änderung ergänzt (siehe den folgenden Abschnitt).

Grenzflächenpotentiale

In Abb. 1 (s. o. im Abschnitt „Methodik") sind zwei gleichzeitig aufgenommene Originalkurven dargestellt, von denen die eine die F/A-Isotherme, die andere die Änderung des Grenzflächenpotentials d. h. Differentialquotient $\frac{dU}{dA}/A$ wiedergibt. Abb. 9 ist gewonnen durch Auswertung dieser beiden Originalkurven und Umrechnung der Werte auf Å²/Molekel nach Art der üblichen F/A-Diagramme; außerdem wurde die Kurve, welche die Änderung des Grenzflächenpotentials wiedergibt, integriert und eingezeichnet.

Die in Abb. 9 eingezeichnete Kurve für das eigentliche Grenzflächenpotential (U/A), die zunächst auf rechnerischem Wege durch Integration der Kurve für die Änderung des Potentials (Differentialquotient) gewonnen wurde, haben wir aus Kontrollgründen auch experimentell ermittelt, indem die Bestimmung des Grenzflächenpotentials in mV während des Zusammenschiebens in kleinen Intervallen (z. B. von cm zu cm) erfolgte. Beide Kurven waren identisch.

Aus Abb. 9 geht hervor, daß die $\frac{dU}{dA}/A$-Isotherme, welche die Änderung des Grenzflächenpotentials ausdrückt, Feinheiten und Wandlungen der Filmstruktur viel schärfer erfaßt als die Potentialkurve (U/A), in der markante Umwandlungspunkte verwischt erscheinen. Die in Abb. 9 dargestellte Messung erfolgte auf reinem Wasser; mißt man bei saurem p_H, z. B. auf 0,01-n HCl, dann bleibt die Form der Kurven grundsätzlich gewahrt, es tritt jedoch eine beträchtliche Erhöhung der Potentialwerte um einen Faktor ein, der abhängig von Substanz und p_H ist.

Während bei n-Palmitinsäure und überhaupt bei normalen langkettigen Fettsäuren und Alkoholen die F/A-Kurve den Punkt D (Kondensationsbeginn) mit hinreichender Deutlichkeit erkennen läßt, liefert bei verzweigtkettigen Säuren die F/A-Isotherme oft den Punkt D nicht mit wünschenswerter Schärfe, da die Dynwerte ganz allmählich ansteigen. Dagegen zeigt die Kurve der Änderung des Grenzflächenpotentials (Differentialquotient) auch im Falle solcher verzweigter Säuren stets den Punkt D als gut ausgebildete Zäsur, wie z. B. aus Abb. 10 hervorgeht, in welcher F/A-Kurve und Änderung des Potentials von d,l-10-Methyl-stearinsäure (d,l-Tuberkulostearinsäure) dargestellt sind.

Aus Abb. 10 geht hervor, daß dort, wo die F/A-Kurve in ihren Dynwerten anzusteigen beginnt, die Kurve der Änderung (Differentialquotient) des Grenzflächenpotentials einen scharfen Einschnitt zeigt, der

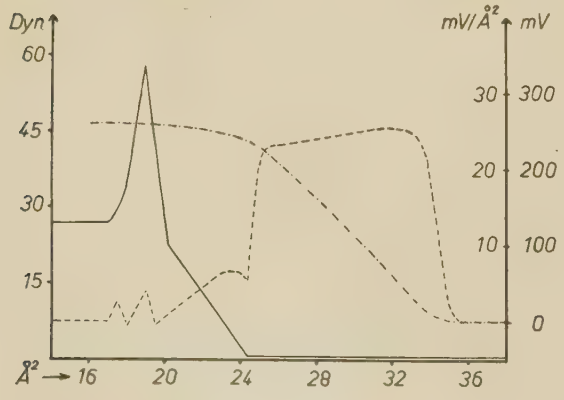


Abb. 9 F/A-, $\frac{dU}{dA}/A$- und U/A-Isothermen von n-Palmitinsäure auf Wasser bei 20°, bezogen auf Å²/Molekel. F = Schub in Dyn/cm (——); $\frac{dA}{dU}/A$ = Änderung des Grenzflächenpotentials (Differentialquotient) in mV/Å² (- - - -); U = Grenzflächenpotential in mV (- - - - - - - - -). A = Querschnittsfläche/Molekel in Å²

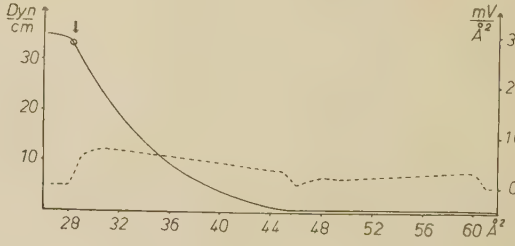


Abb. 10 F/A- und $\frac{dU}{dA}/A$-Isothermen (20°) von d,l-10-Methyl-stearinsäure auf Wasser, bezogen auf Å²/Molekel. F = Schub in Dyn/cm (— — —). $\frac{dU}{dA}/A$ = Änderung des Grenzflächenpotentials (Differentialquotient) in mV/Å² (- - - -), A = Querschnittsfläche pro Molekel in Å²

genau dem sogenannten „Dichtpunkt" oder Kondensationsbeginn entspricht.

Vergleicht man den Kurvenverlauf der Änderung des Filmpotentials von 10-Methyl-stearinsäure (Abb. 10) mit demjenigen von n-Palmitinsäure (Abb. 9), so fällt auf, daß bei 10-Methyl-stearinsäure der „Berg" von A bis D viel schwächer ausgeprägt ist als bei n-Palmitinsäure (und bei anderen normalen Fettsäuren und Alkoholen). Für die Entstehung des Grenzflächenpotentials ist bei normalen Säuren in der Hauptsache der Abschnitt A bis D verantwortlich, bei verzweigten Säuren verteilt sich dagegen das Anwachsen des Grenzflächenpotentials über den ganzen Verlauf der Schubmessung bis zum Kollaps. Ähnliche Kurven wie in Abb. 10 erhält man bei methyl-verzweigten Palmitin- und Stearinsäuren von fast allen Gliedern dieser Reihen; Ausnahmen bilden die in Karboxylnähe (2-Methyl-, 3-Methyl-) und die ganz am karboxylfernen Ende methylierten Säuren, bei welchen die Änderung des Grenzflächenpotentials während der Schubmessung mehr dem Verhalten einer normalen Säure entspricht.

Bei verzweigten Säuren sind die Flächenwerte pro Molekel wesentlich höher als bei unverzweigten; 10 - Methyl - stearinsäure z. B. kollabiert bei einem Flächenwert (27,9 Å²), bei welchem der Film von n-Palmitinsäure noch nicht einmal den Kondensationsbeginn (Punkt D) erreicht hat. Daraus folgt, daß bei verzweigtkettigen Säuren mit relativ hohem Flächenbedarf/Molekel während der ganzen Schubmessung die Flächendichte erheblich geringer ist als bei normalen Säuren. Da das Grenzflächenpotential u. a. abhängig von der Flächendichte ist, liegt der maximale Wert des Potentials bei verzweigten Säuren wesentlich tiefer als bei normalen; Ausnahmen bilden wieder die obengenannten Säuren mit der Methylverzweigung in 2- oder 3-Stellung oder ganz am karboxylfernen Ende.

Wie oben bereits erwähnt wurde, zeigt n-Palmitinsäure vom Punkte A ab einen steilen Anstieg der Kurve, welche die Änderung des Grenzflächenpotentials wiedergibt, so daß der Kurvenverlauf von A bis D als „Berg" erscheint. Man kann daraus schließen, daß in diesem Abschnitt in der Filmstruktur eine Wandlung erfolgt, die das Entstehen einer elektrischen Feldkomponente senkrecht zur Oberfläche hervorruft. Beim Zusammenschieben des Palmitinsäurefilms bildet sich der Hauptanteil des Grenzflächenpotentials ebenfalls im Abschnitt A bis D, während im Bereiche D bis K, d. h. nach eingetretener Kondensation des Films, das Potential nur noch wenig zunimmt. Seinen höchsten Wert erreicht das Grenzflächenpotential kurz vor dem Kollaps. In Tab. 1 sind die für eine Reihe von Substanzen von uns gemessenen Potentiale zusammengestellt.

Tabelle 1
Grenzflächenpotentiale langkettiger Verbindungen

Substanz	Beginn der Potentialänderung Å²/Molekel	Maximales Grenzflächenpotential in mV auf Wasser	auf 0,01 n HCl
Myristinsäure	33,8	265	398
n-Palmitinsäure	34,6	262	392
n-Stearinsäure	35,7	259	400
n-Tetradekanol	33,1	390	380
n-Hexadekanol	31,9	425	419
n-Oktadekanol	34,2	425	420
n-Stearinsäure-äthylester	34,9	375	380
n-Oktadezylazetat	32,8	955	957
α-n-Butyl-stearinsäure	104,3	110	215
α-n-Hexyl-stearinsäure	113,3	49,5	145
α-n-Oktyl-stearinsäure	118,2	48	145
10-Methyl-stearinsäure	60,1	130	210

Beziehungen zwischen Filmeigenschaften und biologischem Verhalten

a) Stoffwechselversuche mit α-n-Alkyl-stearinsäuren

Verfüttert man langkettige methylverzweigte Fettsäuren als Glyzeride oder Äthylester an Hunde, dann wird in vielen Fällen der Abbau im intermediären Stoffwechsel durch die Methyl-Verzweigung nicht merklich gehemmt; z. B. konnten wir große Mengen der Glyzeride von α-Methyl-myristinsäure oder α-Methyl-stearinsäure an Hunde verfüttern, ohne daß Abbauprodukte im Harn auftraten[26]). Tauscht man jedoch die Methyl-Verzweigung durch Äthyl- und dieses wieder durch Propyl- oder Butyl- aus, so steigt die Ausscheidung von Abbauprodukten im Harn mit zunehmender Kohlenstoffzahl des Seitenrestes an.

In Abb. 11 sind mehrere achttägige Versuche an den Hunden F und O dargestellt, die unter ganz einheitlichen Versuchsbedingungen ausgeführt wurden. Nach Fest-

[26]) Weitzel, G., Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. 287, 254 (1951).

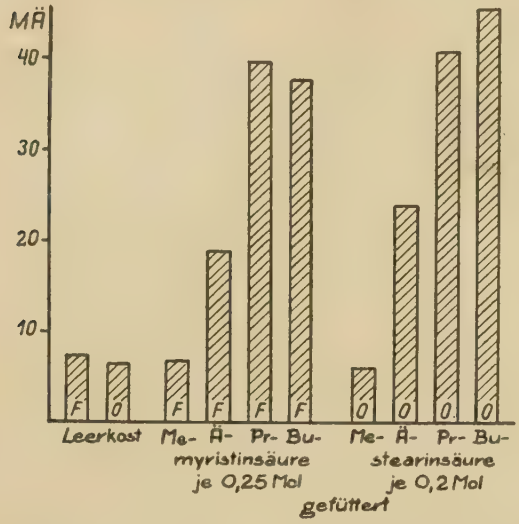


Abb. 11 Verbrennbarkeit im Stoffwechsel bei wachsender Seitenkette. Erklärung im Text

stellung der Normalausscheidung wurden gleiche molare Mengen von α-Methyl-, Äthyl-, Propyl- und Butyl-myristinsäure sowie von α-Methyl-, Äthyl-, Propyl- und Butyl-stearinsäure als Glyzeride oder Äthylester verfüttert. Man erkennt, daß sich die beiden α-methylierten Säuren nicht über die Normalausscheidung erheben, während die beiden äthylverzweigten Säuren eine deutliche Ausscheidung bewirken. Diese erhöht sich bei der Propylverbindung, während die butylverzweigten Säuren sich nicht ganz einheitlich verhalten. Als Abbauprodukte wurden die entsprechenden α-alkylierten Adipinsäuren isoliert. Allerdings sind die ausgeschiedenen Mengen gering, sie entsprechen 3—14 % der verfütterten Säuren (in Mol berechnet).

Da mit der Verlängerung der Seitenkette von Methyl bis Propyl bzw. Butyl die Verbrennbarkeit laufend abnimmt, liegt es nahe, eine sterische Behinderung der Abbaufermente durch den raumerfüllenden seitenständigen Rest anzunehmen. Zur Stützung dieser Anschauung können wir die oben besprochenen Grenzflächen-Messungen an α-n-Alkyl-stearinsäuren heranziehen und die biologische Abbauhemmung direkt mit der Schubmessung der gleichen Substanzen vergleichen. In Abb. 2 (s. o.) wurde gezeigt, daß durch Vergrößerung des seitenständigen Alkyls der Flächenbedarf/Molekel wächst, während die Dynwerte beim Kollaps abnehmen, d. h. mit wachsender Seitenkette sinken die Kohäsionskräfte der Fettsäure-Molekeln, die Verzweigung stört die dichte Aneinanderlagerung. Damit liegt die Parallele zum biologischen Verhalten klar zutage: Mit dem Größerwerden des Seitenrestes nimmt auch die Behinderung der Abbaufermente zu, so daß die Verbrennbarkeit erschwert wird.

b) Antituberkuläre Wirkung methylverzweigter Fettsäuren

Man hat früher öfters vermutet, daß verzweigtkettige Fettsäuren eine spezifische antituberkuläre Wirksamkeit besitzen könnten, weil vielleicht Konkurrenzreaktionen mit zelleigenen verzweigten Säuren des Bazillus eintreten könnten. Stichproben, in denen wir unter gleichen Versuchsbedingungen normale und verzweigte Fettsäuren gegenüber Tuberkelbazillen in vitro prüften, sprachen zunächst nicht für eine solche Ansicht[27]). Erst als wir nach Beendigung unseres Syntheseprogramms komplette Reihen methylverzweigter Fettsäuren mit durchwandernder Methylgruppe in Händen hatten, ergaben sich überraschende Einblicke in die Zusammenhänge zwischen Konstitution und antituberkulärer Wirkung[27]). Als Beispiel hierfür ist in Abb. 12 die Reihe der 14 Monomethylpalmitinsäuren wiedergegeben.

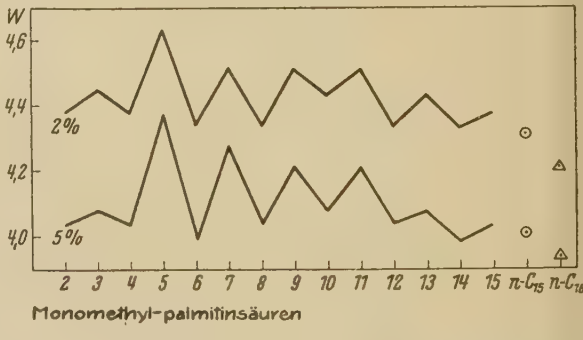


Abb. 12 Antituberkuläre Hemmwirkungen der Monomethyl-palmitinsäuren in vitro. Erklärung im Text

In Abb. 12 sind die tuberkulostatischen Hemmeffekte der methylierten Palmitinsäuren als Durchschnittswerte von 5 humanen virulenten Stämmen des Myobacterium tuberculosis dargestellt. Die Ordinate trägt in logarithmischer Verkürzung die Hemmeffekte, auf der Abszisse sind die Positionen der Methylverzweigung aufgetragen. Die obere Kurve wurde mit 2 %,

[27]) Weitzel, G., Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. 288, 174 (1951).

die untere mit 5% Zusatz menschlichen Serums zur Nährlösung erhalten.

Bei durchwandernder Methylgruppe tritt demnach eine ausgeprägte Oszillation der tuberkulostatischen Wirkung auf: Die an ungeradzahligen C-Atomen methylierten Verbindungen hemmen stärker als diejenigen, welche die Methylverzweigung an einem geradzahligen C-Atom der Kette tragen. Besonders deutlich treten die Wirkungsunterschiede bei mittelständiger Methylverzweigung hervor, weniger deutlich bei karboxylnaher Methylierung, während die Oszillation bei Methylierung nach dem karboxylfernen Ende der Fettsäurekette zu mehr und mehr ausklingt. Dabei sind die Wirkungsunterschiede zwischen den einzelnen Gliedern der Reihe beträchtlich; in manchen Reihen steigt die Hemmwirkung mit der Verschiebung des Methylrestes von einem geradzahligen zu einem ungeradzahligen C-Atom der Kette auf das Dreifache an.

Diese Oszillation der antituberkulären Wirkung hat eine, allerdings nicht voll ausgebildete, Parallele in den oben erwähnten F/A-Isothermen der Fettsäuren mit durchwandernder Methylgruppe, wobei in den Flächenwerten ebenfalls Oszillation beobachtet wurde. Diese war jedoch nur bei karboxylnaher Methylierung mit Sicherheit nachzuweisen.

Dabei besitzen die am C-Atom 2, 4, 6 methylierten Palmitin- und Stearinsäuren größeren Flächenbedarf und geringere antituberkuläre Wirkung als die an 3, 5, 7 methylierten Säuren, welche jeweils kleineren Flächenbedarf und größere antituberkuläre Wirkung aufweisen. Die Schmelzpunktkurven der methylierten Palmitin- und Stearinsäuren[22,23]), die die Kohäsionskräfte im dreidimensionalen Zustand widerspiegeln, zeigen keine Oszillation, sondern Muldenform. Die im monomolekularen Film beobachteten alternierenden Flächenwerte sind eine Stütze unserer Anschauung, daß es sich bei den tuberkulostatischen Effekten methylverzweigter Fettsäuren um Grenzflächenreaktionen auf der bakteriellen Außenschicht handelt, wenn auch unsere bisherigen Einblicke in das Wesen der Filmvorgänge einerseits und der antituberkulären Wirkung andererseits noch nicht ausreichen, die Oszillation der wachstumshemmenden Wirkung zufriedenstellend zu erklären.

Aus den oszillierenden Hemmungskurven verschiedener Reihen mit durchwandernder Methylgruppe (Methyl-laurinsäuren, -myristinsäuren, -palmitinsäuren, -stearinsäuren sowie Methyl-dodekanole, -tetradekanole, -hexadekanole) ergibt sich noch ein weiterer, sehr auffallender Befund: Stets hat die am C-Atom 5 methylierte Verbindung den höchsten Wirkungswert der ganzen Reihe, unabhängig davon, ob Säuren oder Alkohole vorliegen, und unabhängig von der Länge der Hauptkette. Daraus geht hervor, daß maßgebend für die Wirkung der Abstand der Methylverzweigung von der hydrophilen Endgruppe ist, denn die wechselnde Länge der Hauptkette vom C-Atom 6 ab bis zum karboxylfernen Ende beeinflußt die Spitzenwirkung der 5-Methyl-Verbindung nicht. Man nahm nun bisher meist an, die Empfindlichkeit lipoidreicher Bakterien gegenüber langkettigen Verbindungen beruhe darauf, daß das Agens mit seinem hydrophoben Teil in die lipoidreiche Membran des Bazillus eindringen könne. Hiergegen sprechen unsere Befunde bei durchwandernder Methylverzweigung; denn die wirksamste Position der Methylgruppe, d. h. die Substitution am C-Atom 5, ist in allen Reihen die gleiche. Da die verschiedenen am C-Atom 5 methylierten Fettsäuren von 5-Methyl-dekan- bis 5-Methyl-oktadekansäure die Methylverzweigung alle im gleichen Abstand vom Karboxyl, aber in verschiedenem Abstand vom karboxylfernen Ende tragen, richtet sich die antituberkuläre Wirkung offenbar nach dem Abstand der Verzweigung von der Karboxylgruppe, d. h. die hydrophile Endgruppe dirigiert die Oszillation. Dagegen scheint die wechselnde Länge des Kohlenwasserstoffrestes für die Oszillation der Wirkung ohne Bedeutung zu sein, so daß die obengenannte frühere Annahme, die Fettsäure dringe zuerst mit ihrer ω-ständigen CH_3-Gruppe in den Bazillus ein, unwahrscheinlich ist. Eine ausreichende C-Zahl der Kohlenwasserstoffkette (> 8) ist jedoch unerläßlich für nennenswerte tuberkulostatische Effekte, weil sonst der hydrophobe Charakter der Gesamtmolekel nicht genügend ausgeprägt ist.

Wie im monomolekularen Film auf Wasser ist die Oszillation der antituberkulären Wirkung abhängig vom Abstand der Verzweigung von der hydrophilen Endgruppe, und da die Außenschicht des Tuberkelbazillus aus einem Gemisch von Eiweiß, Lipoid und Kohlenhydrat aufgebaut ist, nehmen wir an, daß bei säurefesten Bak-

terien der erste Schritt des Angriffs in der Reaktion der hydrophilen Kopfgruppe von Säure oder Alkohol mit dem Protein der Bakterienmembran besteht. Die Anlagerung oder das Eindringen des Kohlenwasserstoffrestes wäre dann als zweiter Schritt der antibakteriellen Wirkung aufzufassen, wobei die chemische Konstitution der Kette — normal oder verzweigt, bzw. Ort der Verzweigung — die Höhe des Hemmeffektes stark variieren kann.

c) Verzweigtkettige Fettsäuren als Weichmacher

Die linksdrehende Form der 10-Methyl-stearinsäure(Tuberkulostearinsäure)kommt in Tuberkel- und Leprabazillen neben anderen verzweigten Fettsäuren mit höherer Kohlenstoffzahl vor[28]),[29]). Daher ist die Frage von Interesse, ob sich diese Säure in ihren Grenzflächeneigenschaften aus der Reihe der übrigen Monomethyl-stearinsäuren heraushebt. Zur Klärung dieser Frage eignen sich die Kollapswerte nicht, da sie bei Schubkräften gewonnen sind, wie sie im Bazillus nicht auftreten. Betrachtet man aber die Flächenwerte zu Kondensationsbeginn (siehe die obere Kurve in Abb. 8), so erkennt man, daß 10-Methyl-stearinsäure zu denjenigen Gliedern der Reihe gehört, welche den höchsten Flächenbedarf haben, d. h. bei welchen die Methylverzweigung die dichte Aneinanderlagerung der langen Ketten am meisten stört. Hiermit stimmt überein, daß bei durchwandernder Methylgruppe der Schmelzpunkt bei mittelständiger Methylierung die tiefsten Werte der betreffenden Reihe erreicht. Tuberkulo-stearinsäure z. B. schmilzt etwa um 55° tiefer als die normale Stearinsäure[23]), [28]).

Man hatte bisher keine Erklärung dafür, weshalb säurefeste Bakterien verzweigte Fettsäuren produzieren. Auf Grund von Schmelzpunktkurven und Filmmessungen haben wir[23]) hierfür folgende Deutung gegeben: Säurefeste Bakterien enthalten neben verzweigten Säuren hohe Anteile gesättigter Wachsfettsäuren, die harte, starre Grenzflächenfilme bilden und hohe Schmelzpunkte besitzen. Der Umsatz von Fettsäuren mit so hohen Gitterkräften dürfte einer lebenden Zelle Schwierigkeiten bereiten, wenn nicht durch Beimischung flüssiger Verbindungen für eine Erweichung gesorgt wird. Dadurch, daß ein Teil der höhermolekularen Säuren Methylverzweigungen besitzt, wird der Schmelzpunkt erheblich gesenkt, und es entstehen die für verzweigte Säuren typischen flüssigen, elastischen und weichen Grenzflächenfilme. Die hohen Querschnittsflächen der verzweigten Säuren stören die Ausbildung von Kristallgittern und wirken dadurch gegenüber den unverzweigten, festen und starren Wachsfettsäuren der Bakterienzelle als „Weichmacher".

Hierzu sei noch einmal auf die in Abb. 10 dargestellte Grenzflächenmessung an d,l-Tuberkulo-stearinsäure verwiesen: Die F/A-Isotherme zeigt in typischer Weise die langgestreckte, bei verzweigten Säuren auftretende Form mit niedrigen Dynwerten und hohem Flächenbedarf/Molekel. Der Film ist flüssig, seine zwischenmolekuleren Kräfte sind viel geringer als diejenigen von normalen Säuren, und dem entspricht auch das Verhalten des Grenzflächenpotentials: sowohl die Änderungskurve als auch der maximale Wert des Potentials lassen erkennen, daß die auftretenden Bindungsmomente wesentlich schwächer als diejenigen der normalen Säuren sind (siehe auch Tab. 1). Somit waren es insbesondere die Filmmessungen, die uns dazu gebracht haben, das merkwürdige Auftreten verzweigter Fettsäuren in säurefesten Bakterien als Weichmacher-Funktion zu deuten.

Damit erhebt sich die Frage, ob man eine solche Annahme durch ähnliche Beispiele aus der Natur stützen kann. Abgesehen von ihrem bakteriellen Vorkommen waren höherverzweigte Fettsäuren beim höheren Tier bisher nie aufgefunden worden, abgesehen von den ganz am karboxylfernen Ende methylierten Iso- und Anteiso-Säuren im Wollfett der Schafe[30]). Diese Säuren weichen aber in ihren Schmelzpunkten kaum von denen der normalen Säuren ab. Vor kurzem fanden wir[31]), [32]) nun ein neues, ausgedehntes Vorkommen verzweigter Fettsäuren beim höheren Tier in den Fettstoffen der Bürzeldrüse von Enten und Gänsen. Allerdings handelt es sich hier nicht um ein Fett im üblichen Sinne, sondern eher um ein „Schmieröl der Natur".

---

[28]) Weitzel, G., Angew. Chem. A **60**, 263 (1948).

[29]) Anderson, R. J., Fortschr. Chem. organ. Naturst. **3**, 145 (1939).

[30]) Weitkamp, A. W., A. M. Smiljanic u. S. Rothman, J. Amer. chem. Soc. **69**, 1936 (1947).

[31]) Weitzel, G., Fette u. Seifen **53**, 667 (1951).

[32]) Weitzel, G. u. K. Lennert, Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. **288**, 251 (1951).

Die im Sekret der Bürzeldrüse auftretenden verzweigten Fettsäuren besitzen 7—18 C-Atome und sind fast alle mit Oktadecylalkohol verestert. Sowohl bei der Konstitutionsaufklärung dieser Säuren als auch bei der Untersuchung ihrer Grenzflächeneigenschaften leisteten uns Schub- und Potentialmessungen der monomolekularen Filme wertvolle Dienste. Ohne auf Einzelheiten einzugehen, sei hier nur darauf hingewiesen, daß wir[31]) die Aufgabe der verzweigten Säuren im Bürzeldrüsensekret darin sehen, die hohen Gitterkräfte des Oktadekanols und der geringen Anteile an Palmitin- und Stearinsäure herabzusetzen, damit das Sekret eine flüssig-viskose Konsistenz bekommt. Denn bei Gänsen und Enten ist das molare Verhältnis der festen zu den flüssigen Ketten recht genau 1:1, wobei die flüssigen Verbindungen fast nur aus gesättigten verzweigten, nur in ganz geringem Maße aus ungesättigten normalen Fettsäuren bestehen. Durch Filmmessungen ließ sich zeigen, daß Oktadecylester der verzweigtkettigen Säuren des Bürzeldrüsensekretes flüssige, weiche und elastische Filme bilden, wodurch sich die speziellen physiologischen Eigenschaften des Sekretes verständlich machen lassen. Sie beruhen auf der Bildung einer dichten, fest anhaftenden Oberflächenmembran, die das Federkleid für Wasser unbenetzbar macht, die trotz Luftsauerstoff und Besonnung nicht oxydativ verändert wird (fast keine ungesättigten Säuren vorhanden!) und die auch bei tiefen Temperaturen weich und elastisch bleibt. Für die letztgenannte Eigenschaft sind in besonderem Maße die verzweigten Säuren verantwortlich: Denn ihre Oktadecylester werden bei niedrigen Temperaturen (Wasservögel auf Eiswasser!) nicht starr und spröde, sondern bleiben zähflüssig und elastisch, so daß wir es als Aufgabe der verzweigten Säuren des Bürzeldrüsenfettes ansehen, ähnlich wie in säurefesten Bakterien auch hier als Weichmacher zu wirken.

d) Vitamin-A- und ähnliche Verbindungen im monomolekularen Film

Vitamin-A-Alkohol, d. h. das eigentliche Vitamin A, und eine Anzahl seiner Derivate wie Vitamin-A-Säure, A-aldehyd, A-methyläther, A-azetat, A-palmitat, A-oleat, A-succinat sowie einige ähnliche Stoffe wie Phytol, Phytylazetat und Phytansäure u. a. wurden von uns[33]) im Hinblick auf die Zusammenhänge zwischen Filmbildungsvermögen und physiologischer Wirksamkeit untersucht. Dabei fand sich im Vergleich zu methylierten Hexadekanolen und Phytylverbindungen bei den meisten Vitamin-A-Verbindungen eine auffallende Tendenz zur dichten Packung der langen Ketten, dadurch gekennzeichnet, daß die Werte für den Flächenbedarf pro Molekel erheblich niedriger lagen als diejenigen der strukturell ähnlichen Vergleichssubstanzen.

Dies ging besonders deutlich aus der Gegenüberstellung der Meßergebnisse von Vitamin-A-Alkohol und dem Perhydro-Vitamin A hervor, wobei sich die letztgenannte Verbindung lediglich durch das Fehlen des Pentaen-Systems vom Vitamin A unterscheidet. Der im Vergleich zu der Perhydro-Verbindung wesentlich geringere Flächenbedarf des Vitamins A, sein höherer Dynwert im Kollaps und sein viel größeres Grenzflächenpotential sprechen dafür, daß es die konjugierten Doppelbindungen sind, welche durch zwischenmolekulare Kräfte die enge und geordnete Aneinanderlagerung der Vitamin-A-Molekeln im Film unterstützen und dadurch den Film stabilisieren.

Vitamin A und alle seine Derivate mit voller physiologischer Wirkung bilden stabile, monomolekulare Filme. Dagegen haben Vitamin-A-Derivate, welche kein Filmbildungsvermögen besitzen wie z. B. Vitamin-A-phenyläther und Anhydrovitamin A, auch fast keine oder gar keine physiologische Wirkung. Daraus ist zu schließen, daß außer den beiden bisher angenommenen Bedingungen für Vitamin-A-Wirksamkeit — β-Ionon-Ring und konjugiertes System — als dritte Bedingung eine hydrophile Kopfgruppe vorhanden sein muß, welche ein ausreichendes Filmbildungsvermögen gewährleistet.

In der lebenden Zelle liegen wesentlich andere Verhältnisse vor wie in unseren physiko-chemischen Grenzflächenuntersuchungen. Die Zusammensetzung der Phasengrenzen, die Temperatur- und Druckverhältnisse weichen zweifellos erheblich von den Bedingungen unserer Modellversuche ab. Trotzdem kann man aber aus den Untersuchungen an monomolekularen Filmen reinster Substanzen gewisse

[33]) Weitzel, G., A.-M. Fretzdorff u. S. Heller, Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. (im Druck).

Grundtatsachen erkennen: ob eine Substanz überhaupt Neigung zeigt, Filme zu bilden, und wie stark ihre Grenzflächenaktivität ist, ob sie sperrige Filme bildet oder nur wenig Fläche pro Molekel benötigt, ob sie im Film geringe oder hohe Kohäsionskräfte entwickelt, und wie ihre elektrischen Bindungsmomente beschaffen sind. Daraus lassen sich mit aller Vorsicht auch Schlüsse auf das Verhalten an Grenzflächen der Zelle ziehen. Die in den vorangehenden Abschnitten besprochenen Parallelen zwischen Filmverhalten und biologischer Wirkung zeigen, daß man, gestützt auf exakte und gut überschaubare Grenzflächenversuche, zu neuen Erkenntnissen und Deutungen biologischer Vorgänge geführt wird.

Zusammenfassung:

Mit wesentlich verfeinerten, zum Teil vollkommenen neuen Messmethoden wurden monomolekulare Filme zahlreicher, synthetisch dargestellter, bisher meist unbekannter Substanzen untersucht. Die gewonnenen Resultate gestatten eine Klärung der Zusammenhänge zwischen chemischer Struktur und Verhalten im monomolekularen Film, darüber hinaus ergeben sich aufschlußreiche Parallelen zwischen biologischem Verhalten und Filmeigenschaften grenzflächenaktiver Verbindungen.

Z. B. werden langkettige methyl-verzweigte Fettsäuren im Stoffwechsel ohne Schwierigkeiten verarbeitet, bei äthyl-, propyl- und butyl-verzweigten Säuren aber nimmt die Abbauhemmung mit wachsender Seitenkette zu. Dementsprechend steigt im monomolekularen Film auf Wasser der Flächenbedarf pro Molekel, wenn der Seitenrest von Methyl- bis Butylvergrößert wird.

Die antituberkuläre Wirkung einfach methylierter Fettsäuren ist bei Methylsubstitution an geradzahligen C-Atomen geringer als bei ungeradzahliger Methylierung. Diese Oszillation der Hemmwirkung spiegelt sich wider im Flächenbedarf der Einzelmolekel im monomolekularen Film.

Die in säurefesten Bakterien auftretenden verzweigten Fettsäuren bilden flüssige Grenzflächenfilme, so daß ihr Vorkommen als Weichmacherwirkung gedeutet wird. Das gleiche gilt für die von uns im Sekret der Bürzeldrüsen von Enten und Gänsen aufgefundenen verzweigten Säuren.

Für die Vitamin-A-Wirksamkeit ist Bedingung das Vorliegen einer hydrophilen Kopfgruppe, die ein ausreichendes Filmbildungsvermögen gewährleistet. Die stabilisierende und das Packungsvermögen unterstützende Aufgabe des Pentaensystems bei Vitamin-A-Verbindungen läßt sich im Film direkt zeigen.

Aus dem Christ Church College, Kanpur (Indien)

Oberflächenfilme von Bromphenolblau*)

Von H. C. Saraswat

Mit 7 Abbildungen

(Eingegangen am 15. Februar 1952)

Einleitung

Als Folgerung einer vorausgegangenen Studie über „Die Kinetik der Bildung von Adsorptionsfilmen aus Thymolblau“ [1] war festgestellt worden, daß der Adsorptionsfilm gasförmig ist, und daß für ein Ansammeln der Moleküle in der Oberfläche eine Potentialschranke existiert, die das Auftreten einer zu raschen Akkumulation verhindert. Diese elektrische Potentialschranke wird um so wirksamer, je weiter die Akkumulation fortschreitet. Die vorliegende Arbeit berichtet über das Oberflächenverhalten von Bromphenolen. Der Einfluß von Konzentration, p_H-Wert und Elektrolyten auf die Geschwindigkeit, mit der sich der Adsorptionsfilm bildet, und die Änderung der Oberflächenspannung mit der Zeit wurden untersucht.

*) Übersetzt von Dr. L. Sieg (Darmstadt).

Experimenteller Teil

1. *Verwendete Lösungen*

1 g Bromphenolblau (Indikator „Kahlbaum“) wurde in einem Achatmörser mit 32 ccm 0,05 Natronlauge verrieben und mit destilliertem Wasser auf 1 l verdünnt. Diese Stammlösung wurde auf $1{,}59 \cdot 10^{-3}$, $7{,}46 \cdot 10^{-4}$ bzw. $3{,}73 \cdot 10^{-4}$ molare Lösung (entsprechend 0,05, 0,025 und 0,0125 Gewichts-%) verdünnt.

Das p_H der Lösung wurde mit der erforderlichen Menge reiner Salzsäure auf 1,2 und 2,2 gebracht. Das p_H von 4,8 wurde mittels Azetatpuffer eingestellt. Das korrekte p_H, das mit der Quinhydron-Elektrode gemessen wurde, erwies sich als unveränderlich.

2. *Die Oberflächendruck-Waage*

Die Oberflächenfilme wurden mit Hilfe einer Filmwaage untersucht, die aus einem du Nouy-Tensiometer [2] improvisiert war. Das Tensiometer ist in einem Gestell so fixiert, daß der Arm der Waage vertikal hängt (Abb. 1). Ein Ansatz ABCD ist an dem Arm befestigt. Die die beiden Teile verbindende Schraube E kann längs AD so verschoben werden, daß der Schwerpunkt des Systems der optimalen Kombination von Empfindlichkeit und Stabilität entspricht. Der Haken B dient zum Aufhängen von Reitergewichten für die Kali-

brierung der Waage. Bei C befindet sich eine feine Spitze aus Chromnickeldraht, die — durch eine vergrößernde Linse L mit einem Fadenkreuz betrachtet —, die Abweichung des Waagenarms von der Nullstellung feststellen läßt. Der Schwimmer F besteht aus einem Glimmer-Streifen (16,6 cm × 1,5 cm), der mit Paraffin überzogen ist. Dieser Glimmerstreifen ist an dem Waagenarm hochkant so angebracht, daß seine Unterkante parallel zu der Oberfläche der Flüssigkeit verläuft und gerade in sie eintaucht. Vor allen Messungen wurde der Schwimmer so einjustiert, daß er sich genau unter dem Torsionsdraht befand. Die Justierung wurde festgestellt, indem man eine Quecksilberoberfläche unter den Torsionsdraht über den Schwimmer brachte und sah, ob der Torsionsdraht, sein Bild und der Schwimmerstreifen in einer geraden Linie lagen. Diese Einstellung war insofern notwendig, als dadurch die Vertikalkomponente des Auftriebs infolge wechselnden Standes der Flüssigkeit im Troge auf ein Minimum gebracht wurde; ebenso wurden auf diese Weise die Vertikalkomponenten der Kräfte, die von der Existenz eines Kontaktwinkels zwischen dem Schwimmer und der Flüssigkeit herrührten, auf ein Minimum reduziert. Um ein Überwandern des Films von einer Seite des Schwimmers zur andern zu verhindern, wurden dünne Silberstreifen (3 cm × 0,2 cm, 0,2 μ dick) benutzt, die aus Silberfolie geschnitten waren (sonst verwendet zum Einpacken von Süßwaren). Der Streifen schwamm frei auf der Flüsssigkeit, so daß der Schwimmer sich ungehindert bewegen konnte. Im Trog (innere Abmessungen 75 × 1,7 cm × 0,3 cm) war auf einer Glasscheibe ein Rahmen von Glasstäben mittels Paraffin aufgekittet. Die Torsionswaage zeigte 6° Ausschlag pro dyn/cm; der Ausschlag konnte auf 0,1° genau mit Hilfe eines angebrachten Nonius abgelesen werden.

Bei den Experimenten wurde immer, um Änderungen des Nullpunktes auszuschließen, die gleiche Menge Lösung (450 ccm) zur Füllung des Troges genommen. Vor jedem Versuche wurde der Trog in derselben Weise mit destilliertem Wasser gefüllt und der Film, der sich infolge von Verunreinigungen in einigen Minuten gebildet hatte, gemessen, indem man den Film nach dem Schwimmer hin zusammenschob und die Fläche bestimmte, die sich bei einem Drucke von 1 dyn/cm ergab. In keinem Falle entsprach die Verunreinigung mehr als 5% der überstrichenen Fläche und lag oft unter 2%.

3. *Die Änderung der Oberflächenspannung mit der Zeit*

Der Trog wurde mit Bromphenolblau-Lösung gefüllt. Die rechte Oberfläche des Trogs wurde als Bezugsoberfläche benutzt. Vor jedem Versuch wurden beide Oberflächen mittels Barrieren zur Reinigung abgestreift. Die Ablesungen des Oberflächendrucks wurden so vorgenommen, daß sie verschiedenem Alter der linken Oberfläche entsprachen. Sie ergaben die Änderung der Oberflächenspannung nach der ersten Minute. Wenn man den Wert für die Oberflächenspannung von einer eine Minute alten Oberfläche nach der Tropfengewichtmethode bestimmt hatte, konnten die Werte der Oberflächenspannung in verschiedenen Zeitpunkten berechnet werden. Die gewonnenen Ergebnisse sind in den Kurven 1 bis 3, Abb. 2, zu sehen. Um die

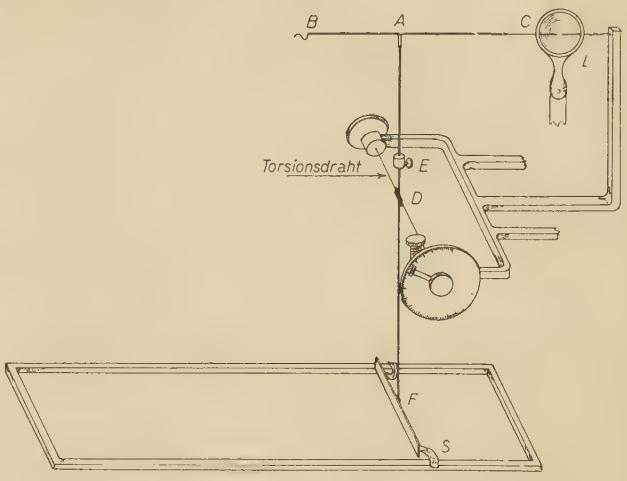


Abb. 1. Filmwaage

Oberflächenspannung mit Hilfe der Tropfengewichtmethode zu bestimmen, wurde die Flüssigkeit in einen Behälter gebracht, der in eine Kapillare mit Spitze auslief. In der Kapillare befand sich ein Hahn. Durch Öffnen des Hahnes bildete sich an der Spitze ein Tropfen; sobald der Tropfen annähernd die gewünschte Größe angenommen hatte, die sich mit Hilfe eines Ablesemikroskopes ausmessen ließ, wurde der Hahn geschlossen. In diesem Augenblick wurde die Stoppuhr ausgelöst. In dem Maße, wie die Oberfläche älter wurde, fiel die Oberflächenspannung, der Tropfen wurde länglich und fiel schließlich ab. Das Alter des Tropfens im Zeitpunkt des Ab-

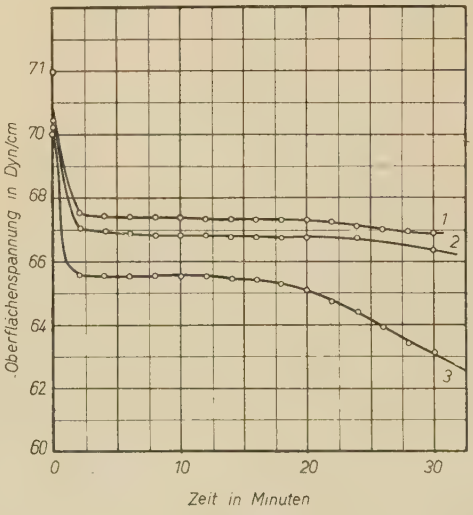


Abb. 2. Konzentrationseffekt auf die Oberflächenspannung

1. 0,0125% Bromphenolblau
2. 0,025 % „
3. 0,05 % „

$p_H = 2{,}2$

fallens wurde notiert (t sec). Der Tropfen wurde gewogen und die Oberflächenspannung unter Berücksichtigung der Korrekturen nach Harkins und Brown [3] berechnet. So ergab sich die Oberflächenspannung nach t sec. Der Versuch wurde bei verschiedenem Alter der Oberfläche wiederholt, um auch dafür die Werte der Oberflächenspannung zu erhalten. Diese Werte wurden graphisch aufgetragen, und so konnte schließlich die Oberflächenspannung der eine Minute alten Oberfläche durch Interpolation erhalten werden.

4. *Geschwindigkeit der Akkumulation*

Es schien von Interesse, die Geschwindigkeit der Akkumulation der Farbstoffmoleküle in der Grenzfläche zu bestimmen. Ein solches Verhalten kann leicht bei Farbstoffen auftreten, die Filme in kondensierter Phase bilden (z. B. Benzoepurpurin 10B). Die anfängliche Oberflächenspannung nahe der des Wassers bleibt dabei für eine beträchtliche Zeit zunächst erhalten. Für das vorliegende System indessen mußte eine sorgfältige Technik entwickelt werden. Zunächst mußte immer eine abgemessene Menge Lösung genommen werden, so daß die Nullstellung des Schwimmers genau festgestellt werden konnte. Ferner mußte die rechte Oberfläche, die als Normal diente, eine reproduzierbare Oberflächenspannung aufweisen. Das ließ sich dadurch erreichen, daß ihr Alter in dem Zeitpunkt, in dem die Fläche des akkumulierten Films auf der linken Seite gemessen wurde, immer auf 2 Minuten eingestellt wurde. Der Wert von 2 Minuten erwies sich als angemessen, sobald die Geschwindigkeit der Abnahme der Oberflächenspannung beträchtlich abgesunken und die Oberfläche deshalb reproduzierbar war. Weiter war es nötig, die Fläche bei einem bestimmten Druck zu messen, um vergleichbare Werte für die in verschiedenen Zeiten akkumulierten Mengen zu erhalten. Der Druck betrug 2 dyn je Zentimeter auf die 2 Minuten alte Oberfläche. Dieser Wert wurde gewählt, weil bei diesem Druck der Film geringe Kompressibilität zeigt und daher die Werte für die Fläche des zusammengeschobenen Films präzis gemessen werden können. Indem wir alle diese Faktoren in Rechnung zogen, ergab sich folgende Arbeitsweise:

450 ccm Farbstofflösung wurden in den Trog gebracht. Diese Menge genügte, um den Trog gerade bis an den Rand zu füllen. Beide Oberflächen wurden mit Barrieren abgestreift.

Der Torsionskopf an der Oberflächendruckwaage wurde auf eine Torsion, die einem Oberflächendruck von 2 dyn/cm entsprach, eingestellt. Die linke Barriere wurde nach Reinigung der Oberfläche in einen Abstand von 40 cm vom Schwimmer gebracht, und die Fläche zwischen der Barriere und dem Schwimmer wurde zur Alterung 4 Minuten sich selbst überlassen. Am Ende der zweiten Minute wurde die rechte Oberfläche abgestreift, so daß am Ende der vierten Minute die rechte Oberfläche 2 Minuten alt war. Am Ende der vierten Minute wurde der Film, der sich durch Akkumulation von Farbstoffmolekülen auf der linken Oberfläche ausgebildet hatte, so zusammengeschoben, daß der Schwimmer die Nullstellung einnahm; die Filmfläche in diesem Stadium ergibt den Wert, der einem Oberflächendruck von 2 dyn/cm gegenüber einer 2 Minuten alten Oberfläche entspricht. Bei Kenntnis der Oberflächenspannung einer solchen Oberfläche konnte man nun den absoluten Oberflächendruck, bei dem der Film gemessen worden war, berechnen. Dieses Verfahren wurde in angemessener Weise verändert, um die akkumulierte Menge für andere Alter der Oberfläche zu erhalten.

5. *Schubflächen-Kurven*

Im Hinblick auf das Ziel, das allgemeine Verhalten der Filme bei Kompression zu verstehen, wurden die Schubflächen-Kurven untersucht.

Wie vorher wurde der Trog mit Lösung gefüllt, die Oberflächen gereinigt und für 30 Minuten der Alterung überlassen. Nach dieser Zeitspanne änderte sich die Oberflächenspannung nur noch langsam; wir konnten daher annehmen, daß die Zahl der Moleküle des akkumulierten Bromphenolblaus nicht mehr beträchtlich ansteigt. Die rechte Oberfläche wurde jeweils 1 Minute vor jeder Messung abgestreift, so daß die Oberflächendrucke der linken Oberfläche stets gegenüber einer 1 Minute alten Oberfläche gemessen wurden. Der Film auf der linken gealterten Oberfläche wurde auf Flächen verschiedenen Ausmaßes zusammengeschoben und die entsprechenden Oberflächendrucke

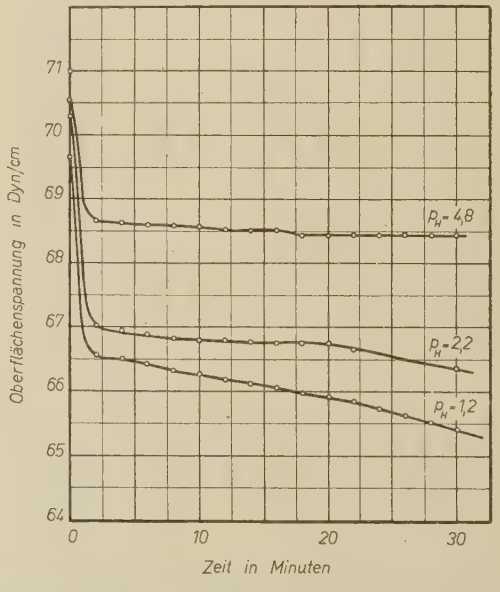


Abb. 3. Einfluß des p_H-Wertes auf die Oberflächenspannung von 0,025% Bromphenolblaulösung

gegenüber der 1 Minute alten Oberfläche (auf der rechten Seite) gemessen. Bei Kenntnis der absoluten Oberflächenspannung der 1 Minute alten Oberfläche war es möglich, die absoluten Oberflächendrucke, die den verschiedenen Flächen entsprachen, zu berechnen.

In den Abb. 2—5 sind die Resultate, die bei Veränderung der Oberflächenspannung mit der Zeit erhalten wurden, und die Geschwindigkeit der Akkumulation von Bromphenolblau-Lösungen mit verschiedener Konzentration und verschiedenem p_H dargestellt. Die Wirkung von Neutralsalzen

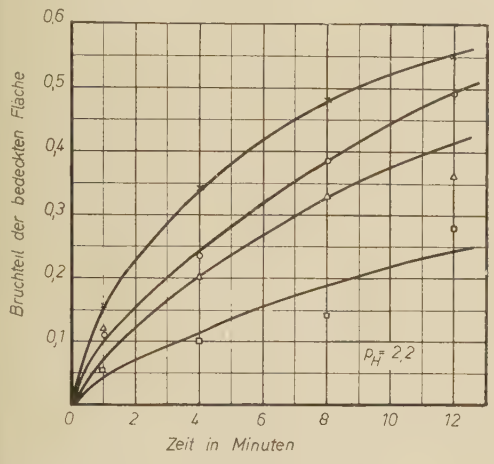


Abb. 4. Akkumulationsgeschwindigkeit von Bromphenolblau
○ 0,05prozentige Lösung,
△ 0,025prozentige Lösung,
□ 0,0125prozentige Lösung,
× 0,025prozentige Lösung in n/10 KCl oder n/100 $BaCl_2$ ($p_H = 2{,}2$).
Die Filmfläche ist bei einem Oberflächendruck von 2 Dyn/cm relativ zu einer 2 Minuten alten Oberfläche gemessen.

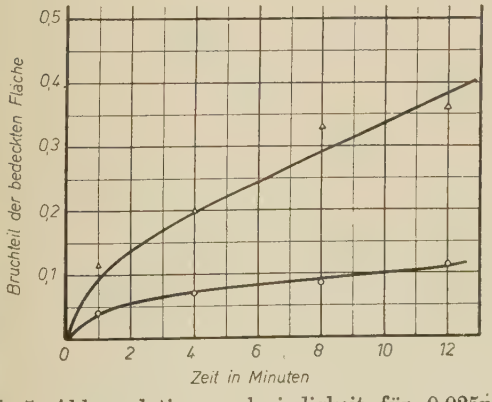


Abb. 5. Akkumulationsgeschwindigkeit für 0,025prozentige Bromphenolblaulösung
△ $p_H = 2{,}2$
○ $p_H = 4{,}8$
Die Filmfläche ist bei einem Oberflächendruck von 2 Dyn/cm relativ zu einer 2 Minuten alten Fläche gemessen.

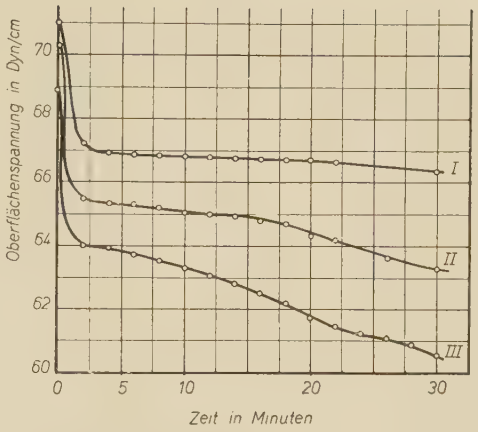


Abb. 6. Einfluß des Elektrolyten auf die Änderung der Oberflächenspannung
I 0,025prozentige Bromphenolblaulösung,
II 0,025prozentige Bromphenolblaulösung mit n/10 KCl,
III 0,025prozentige Bromphenolblaulösung mit n/100 $BaCl_2$
(alles bei $p_H = 2{,}2$)

auf die Geschwindigkeit der Akkumulation und auf die Änderung der Oberflächenspannung mit der Zeit ist in Abb. 6 wiedergegeben.

Diskussion

a) Veränderung der Oberflächenspannung mit der Zeit

Die Betrachtung von Abb. 3 zeigt, daß die Oberflächenspannung von Bromphenolblau-Lösungen bei dem p_H 2,2 während der ersten Sekunden sehr rasch und danach langsamer abnimmt. Bei konzentrierteren Lösungen folgt darauf nochmals ein schnelleres und dann wieder ein langsameres Absinken. Aus der Struktur von Bromphenolblau folgt, daß in diesem Falle der Typ der Potentialschranke, wie er sich für Benzolpurpurin 10 B als notwendig ergibt [4], nicht vorliegen kann. Es ist so, daß in dem Maße, wie die Oberfläche sich mit den sich anfänglich sammelnden Molekülen bedeckt, sich eine elektrisch geladene Schicht ausbildet; denn das Bromphenolblau ist bei p_H 2,2 einfach negativ geladen. Dies verlangsamt die weitere Akkumulation. In den konzentrierteren Lösungen geht die Akkumulation weiter, bis ein Zustand erreicht ist, in dem die Kompressibilität des Films sehr gering ist und daher schon eine geringe weitere Vermehrung der Moleküle in der Oberfläche starke Änderung der Oberflächenspannung verursacht. Ähnliche Effekte sind auch schon für andere Systeme

berichtet worden [5]. Das erneute Konstantwerden der Oberflächenspannung ist auf Annäherung an das Gleichgewicht zurückzuführen. Sehr aufschlußreich ist der Einfluß des p_H-Wertes. Aus Abb. 3 folgt, daß die elektrische Potentialschranke bei p_H 4,8 viel stärker wirkt als bei niedrigeren p_H-Werten. Dies könnte man wohl dem Umstande zuschreiben, daß Bromphenolblau bei höherem p_H doppelt negativ geladene Ionen bildet.

Daß das Absinken der Akkumulationsgeschwindigkeit tatsächlich auf eine elektrische Potentialschwelle zurückzuführen ist, geht aus den in Abb. 6 wiedergegebenen Beobachtungen hervor, die den Einfluß von Neutralsalzen zeigen. Zugabe von Kaliumchlorid setzt die Änderung der Oberflächenspannung mit der Zeit so sehr herauf, daß der Wert für die Oberflächenspannung, die man in 2 Minuten in Gegenwart von Kaliumchlorid erhält, kleiner ist als der Wert für die Abnahme, die man bei salzfreier Lösung in 30 Minuten beobachtet. Bariumchlorid ist in 0,01-molarer Lösung ebenso wirksam wie Kaliumchlorid in 0,1-molarer Lösung. Dies ist auf die Zweiwertigkeit der Bariumionen zurückzuführen.

b) Schubflächen-Kurven

Wir fanden, daß das Bromphenolblau, das sich an der Oberfläche sammelt, die Eigenschaften eines Films von unlöslicher Substanz zeigt, wie dies auch schon in anderen Systemen früher beobachtet worden war [6]. Der Film konnte ohne Gefahr der Auflösung bis zu einem Druck von 8 dyn je Zentimeter zusammengedrückt werden. Bei höheren Drucken dagegen bricht er zusammen oder löst sich auf. Die Schubflächen-Kurven, die sich bei verschiedenen p_H-Werten ergaben, sind in Abb. 7 wiedergegeben. Aus den Kurven sieht man, daß der Film bei Drucken, die niedriger als 4 dyn/cm sind, wahrscheinlich zweiphasig ist, der zweidimensionale Dampfdruck dürfte dabei sehr hoch sein. Bei kleineren Flächen nimmt der Film einphasigen Charakter an, und die Kompressibilität nimmt sehr stark ab. Dieses Verhalten ermöglicht es, vergleichsweise präzise Werte für die Fläche des Films zu erhalten, wenn man ihn bis zum Erreichen eines definierten Druckes zusammenschiebt. (Der Einfluß plötzlicher Änderung der Kompressibilität auf die Änderung der Oberflächenspannung wurde schon diskutiert.)

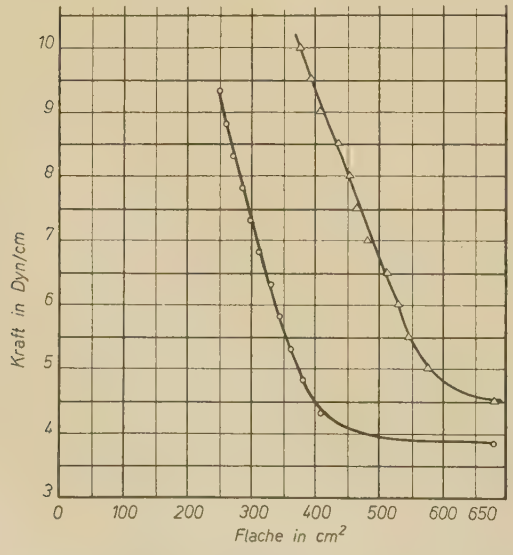


Abb. 7. Schubflächen-Diagramme für 30 Minuten alte Oberfläche
○ 0,0125prozentige Lösung,
△ 0,025prozentige Lösung.

c) Geschwindigkeit der Akkumulation

Die Kurven in Abb. 4 lassen erkennen, daß mit der Zeit eine fortschreitende Akkumulation des Bromphenolblaus in der Oberfläche stattfindet. Die anfängliche Akkumulationsgeschwindigkeit ist zunächst unverändert hoch und nimmt später ab. Die Akkumulation ist stärker in konzentrierten Lösungen; Verdopplung der Konzentration verdoppelt beinahe die Akkumulation. Bei diesem Stand der Dinge ist es nicht möglich, eine quantitative Theorie zu entwickeln, die Werte sind dazu nicht hinreichend reproduzierbar. Das allgemeine Verhalten dagegen ist reproduzierbar. Es sei nochmals betont, daß alle Flächen bei einem Oberflächendruck von 2 dyn/cm gegen eine 2 Minuten alte Oberfläche gemessen wurden. Da diese Oberfläche bei konzentrierteren Lösungen eine niedrigere Oberflächenspannung hat, sind die Flächen de facto bei höheren absoluten Oberflächendrucken gemessen worden. Wenn sie durchweg bei dem gleichen Druck gemessen worden wären, wären die Werte für die Akkumulation bei konzentrierteren Lösungen höher ausgefallen.

Schluß

Es ist also festzustellen, daß das Verhalten von Bromphenolblau hinsichtlich der Akkumulation in der Oberfläche im Vergleich zu den früher untersuchten Stoffen [6] einige auffallende Besonderheiten

aufweist. Es ist daher von Interesse, diese Untersuchungen noch auf andere Substanzen mit ähnlicher Struktur auszudehnen.

Der Verfasser dankt Professor K. S. G. Doss, D. Sc., F. R. I. C., F. Inst. P., F. A. Sc., für seine wertvollen Hinweise und Diskussionen, sowie Prof. J. M. Saha, Direktor des Indischen Instituts für Zukkertechnologie für sein Interesse an dieser Arbeit.

Zusammenfassung

Die Lösungen von Bromphenolblau zeigen Änderungen der Oberflächenspannung mit der Zeit. Die anfängliche Änderung vollzieht sich rascher, wird aber im weiteren Verlaufe langsamer und läßt erkennen, daß die elektrische Potentialschranke (Doppelschicht), die den Eintritt von Molekülen in die Oberfläche bremst, ins Spiel kommt, sobald eine hinreichende Zahl von Molekülen akkumuliert ist. Anfänglich existiert keine derartige Potentialschranke, sie baut sich auf mit der Ausbildung des Oberflächenfilmes. Sie ist viel deutlicher ausgeprägt bei höherem p_H-Wert der Trägerlösung. Die Beeinflussung der Akkumulation durch sie wird durch Zugabe von Neutralsalzen aufgehoben.

Aus den erhaltenen Schubflächen-Kurven folgt ferner, daß der Film bei niedrigen Drucken zweiphasig, bei höheren Drucken einphasig ist.

Literatur

1) Saraswat u. Singh, Kolloid-Z. **123**, 100 (1951).
2) Doss, Proc. Ind. Acad. Sci. **4**, 97 (1936).
3) Adam, Physics and Chemistry of Surfaces, 3rd ed., 376 (1949).
4) Doss, Kolloid-Z. **84**, 138 (1938).
5) Doss, Curr. Sci. **5**, 645 (1937).
Florence, Mynes u. Harkins, Nature **138**, 406 (1936).
6) Doss, Proc. Ind. Acad. Sci. **4**, 97 (1936); ibid. **5**, 645 (1947).
Doss, Proc. of the First Annual Convention of Oil, Cawnpore (India), (1944).
Doss, Proc. Indian Acad. Sci. **24**, 277 (1946).
Saraswat u. Singh, Kolloid-Z. **123**, 100 (1951).

Oberflächenfilme von Bromthymolblau*)

*Von H. C. Saraswat**) und A. Kalyanasundaram***)*

Mit 5 Abbildungen

(Eingegangen am 15. Februar 1952)

Einleitung

Frühere Untersuchungen über die Kinetik der Akkumulation von oberflächenaktiven gelösten Stoffen in der Oberfläche von Lösungen hatten sich mit a) Benzoepurpurin 10 B, b) Cetylpyridiniumbromid, c) Kasein, d) Nekal Bx, e) Thymolblau und f) Bromphenolblau befaßt (1, 2). Dabei hatten sich einige für die verschiedenen Systeme charakteristische Eigenschaften ergeben. Wir hielten es daher für wichtig, das Verhalten einiger weiterer Systeme zu prüfen. Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit dem Oberflächenverhalten von Bromthymolblau.

Experimenteller Teil

1. *Verwendete Lösungen*

1 g Bromthymolblau-Indikator wurde in einem Achatmörser mit 48 ccm 0,05-n Natronlauge verrieben und mit destilliertem Wasser zu 1 Liter Lösung gelöst. Diese Stammlösung wurde zur Herstellung von 0,05-, 0,025-, 0,0125- und 0,00625%igen Lösungen des Farbstoffs verwandt. Das p_H der Lösungen wurde durch Zusatz der erforderlichen Menge von Salzsäure auf 2,2 gebracht. Für die p_H-Messungen diente eine Chinhydron-Elektrode.

2. *Versuchstechnik*

Die Filmwaage wurde aus einem du Nouyschen Tensiometer improvisiert [2]. Die Methoden zur Messung a) der Änderung der Oberflächenspannung mit der Zeit, b) der Kraft-Fläche-Kurven und c) der Geschwindigkeit der Akkumulation waren die gleichen wie in der vorhergehenden Arbeit [2].

Diskussion

1. *Änderung der Oberflächenspannung mit der Zeit*

Das Verhalten von Bromthymolblau ist ähnlich dem der anderen früher untersuchten Systeme, und zwar insofern, als auf den anfänglichen raschen Abfall ein langsames Absinken folgt (Abb. 1). Indessen ist

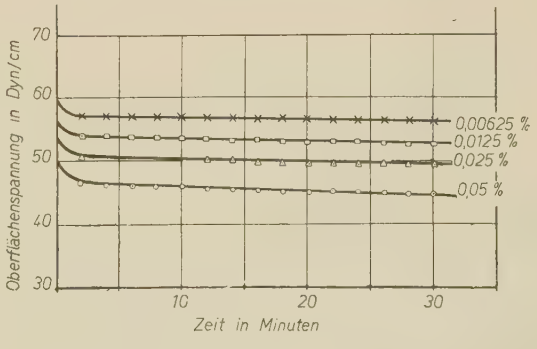


Abb. 1 Änderung der Oberflächenspannung von Bromthymolblau mit der Zeit

*) Übersetzt von Dr. L. Sieg, Darmstadt.
**) Professor of Chemistry, Christ Church College, Kanpur, India.
***) Assistant Chemist, Atomic Energy Commission Lab., 53 Pedder Rd., Bombay.

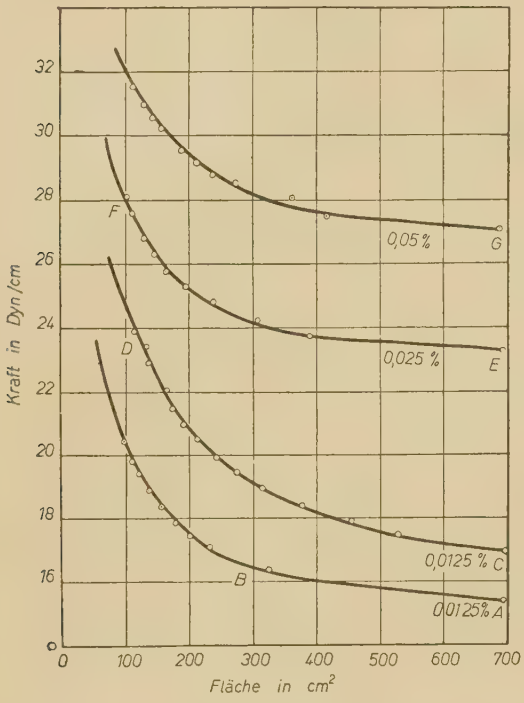


Abb. 2 Schubflächen-Kurven
(Schub = Oberflächenspannung von Wasser—Oberflächenspannung der Lösung)

bei Bromthymolblau die anfängliche Änderung viel stärker. Bei Bromphenolblau ergab sich ein etwas verstärkter Abfall der Oberflächenspannung nach einem Zeitraum von 15 bis 20 Minuten. Dies kann bei dem vorliegenden System nicht beobachtet werden. Dies unterschiedliche Verhalten ist auf die Tatsache zurückzuführen, daß der Bromthymolblaufilm unter unseren Versuchsbedingungen nicht ein zweiphasiger Film wird, was aus den Schubflächen-Kurven (Abb. 2) hervorgeht.

2. *Schubflächen-Kurven*

Die Schubflächen-Kurven (Abb. 2) zeigen endgültig, daß wir es mit einem Einphasenfilm zu tun haben. Die Kompressibilität nimmt nur sehr langsam mit Zunahme des Druckes ab. Auch bei den höchsten Drucken war die niedrigste Kompressibilität, die bei diesem System beobachtet werden konnte, noch von der Größenordnung 0,2 dyn/cm; das ist viel höher als entsprechende Werte für einphasige Filme in anderen Systemen, auch wenn die Filmdrucke dieser letzteren Systeme vergleichsweise niedrig lagen.

Es ist von Interesse, zu prüfen, ob die bei verschiedenen Konzentrationen gebildeten Filme die gleiche Struktur aufweisen. Da wir es in allen Fällen (wie aus den Schubflächen-Kurven hervorgeht) mit einem Einphasenfilm zu tun haben, würde die Feststellung genügen, daß Filme, die gleichen Oberflächendruck haben, die gleiche Oberflächendichte von akkumulierten Molekülen aufweisen. Dies haben wir folgendermaßen geprüft: Nehmen wir an, die Moleküldichte in der Oberfläche sei von der Konzentration unabhängig und nur durch den Oberflächendruck bestimmt. Damit werden die Flächen je Molekül (der reziproke Wert der Moleküldichte in der Oberfläche) an den Punkten B, D und F in Abb. 2 als gleich den entsprechenden Werten bei C, E und G angenommen. Nun kann man die Fläche je Molekül an jedem anderen Punkt der Kurven in Abb. 2 in Werten der Fläche je Molekül am Punkte A ausdrücken, die als Einheit angesehen wird. Die so erhaltenen Werte sind in Abb. 3 wiedergegeben. Eine Prüfung der Abbildung zeigt, daß alle Punkte die Tendenz zeigen, auf einer einzigen Kurve zu liegen, obwohl noch ein leichter Einfluß der Konzentration auf den Verlauf der Kurve vorhanden ist. In diesem Stadium kann man schwer sagen, ob ihre verschieden verlaufenden Teile einem realen Effekt zuzuschreiben sind oder ob sie einfach von irgendwelchen systematischen Versuchsfehlern herrühren. Die Ergebnisse zeigen jedenfalls, daß die Filme, die sich in Lösungen verschiedener Konzentration ausbilden, tatsächlich identisch sind.

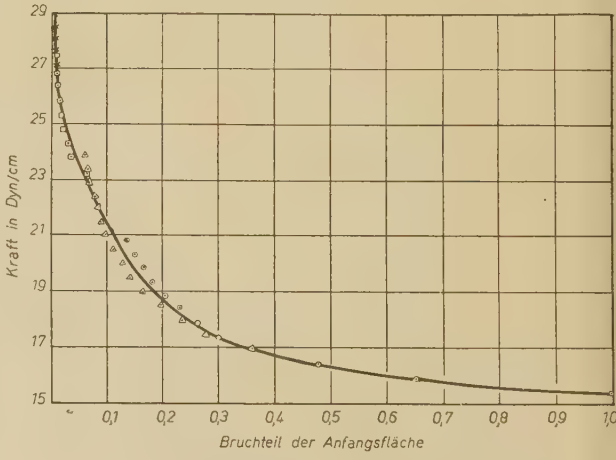


Abb. 3 Standardisierte Schub-Flächen-Kurve
(Kraft = vgl. Abb. 2; Bruchteil der ursprünglichen Fläche = Gemessene Fläche des Films im Verhältnis zur Fläche des Films bei 15,4 dyn/cm

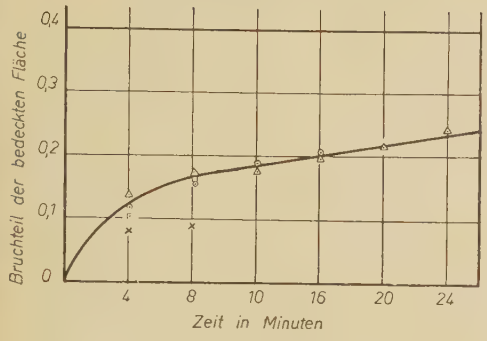


Abb. 4
Akkumulationsgeschwindigkeit von Bromthymolblau ○ 0,00625-, △ 0,0125-, □ 0,025-, × 0,05%ige Lösungen Flächen bei 4 dyn/cm Oberflächendruck gegen 2 Minuten alte Bezugsfläche gemessen

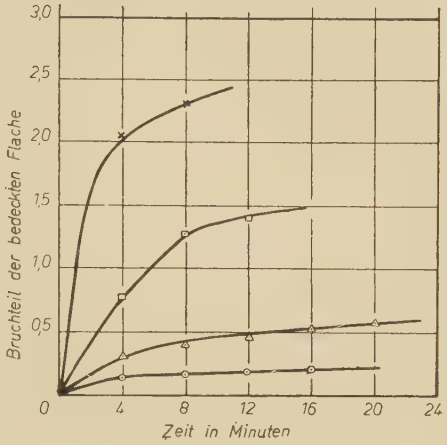


Abb. 5
Akkumulationsgeschwindigkeit von Bromthymolblau Filmflächen für 18,5 dyn/cm berechnet
× 0,05%, □ 0,025%, △ 0,0125%, ○ 0,00625%

3. *Geschwindigkeit der Akkumulation*

Eine Prüfung der Geschwindigkeit der Akkumulation, wie sie in Abb. 4 wiedergegeben ist, ergibt stark irreguläres Verhalten. Die Geschwindigkeit der Akkumulation wächst nicht mit steigender Konzentration, wie es sein sollte. Ferner liegt ein irreguläres Überschneiden der Kurven vor. Diese Irregularitäten sind indessen nur scheinbar und durch den Umstand verursacht, daß die Flächen bei verschiedenen Oberflächendrucken gemessen wurden. Natürlich wurde in den verschiedenen Lösungen die Fläche jeweils bei derselben Kraft von 4 dyn/cm gegen eine 2 Minuten alte Fläche der Bezugsfläche gemessen. Aber da die 2 Minuten alten Oberflächen in den verschiedenen Fällen sehr verschiedene Oberflächenspannungen haben, ist der absolute Oberflächendruck des Filmes, dessen Fläche gemessen wurde, in den verschiedenen Fällen sehr verschieden. Die tatsächlichen Werte sind 18,5 dyn/cm, 21,4 dyn/cm, 24,4 dyn/cm und 26,3 dyn/cm für 0,00625 %, 0,0125 %, 0,025 % und 0,05 %ige Lösungen. Nun kann man alle diese Flächen auf eine gemeinsame Basis beziehen, indem man die „normalisierte" Schubflächen-Kurven, die in Abb. 3 dargestellt sind, heranzieht. Die so erhaltenen Werte für den Bruchteil der Oberfläche, der nach den Messungen bei dem gewöhnlichen absoluten Oberflächendruck von 18,5 dyn/cm bedeckt ist, sind in Abb. 5 wiedergegeben. Hier kann man feststellen, daß die Kurven normal sind und die Geschwindigkeit der Akkumulation mit der Konzentration wächst.

Die Verfasser benutzen die Gelegenheit, Prof. K. S. G. Doss, D. Sc., F. A. Sc., F. Int. P., F. R. I. C., Professor der Chemie am Indian Institute of Sugar Technology, Kanpur, für seine wertvollen Hinweise und Diskussionen zu danken. Unser Dank gilt auch Professor M. Saha, dem Direktor des Indian Institute of Sugar Technology, für sein freundliches Interesse an dieser Arbeit.

Zusammenfassung

Die Kraft-Fläche-Kurven von Bromthymolblau-Lösungen zeigen, daß die erhaltenen Filme einphasig sind. Die aus Lösungen verschiedener Konzentration gebildeten Filme haben bei gleichem Oberflächendruck im wesentlichen die gleiche Struktur.

Literatur

1) Doss, Proc. Ind. Acad. Sci. **4**, 97 (1936); ibid., **5**, 645 (1937); ibid., **24**, 277 (1946); Kolloid-Z. **84**, 138. Saraswat u. Singh, Kolloid-Z. **123**, 100 (1951). Adam u. Schute, Trans. Farad. Soc. **34**, 158 (1938).
2) H. C. Saraswat, Kolloid-Z. **127**, 124 (1952).

Aus dem Physikalisch-Chemischen Institut der Åbo Akademi, Åbo, Finnland

Die Leitfähigkeit von Lösungen hydrierter Harzsäureseife

Von Olavi Harva

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 20. März 1952)

Der Verlauf der Äquivalentleitfähigkeit von Alkalisalzen hochmolekularer Fettsäuren in wäßriger Lösung weicht bekanntlich von dem der gewöhnlichen Elektrolyten erheblich ab. McBain (1) zeigte schon sehr früh, daß diese Größe bei ziemlich hohen Konzentrationen ein Minimum und Maximum durchläuft. Ekwall (2) erwies im Jahre 1927, daß die Äquivalentleitfähigkeit schon bei ziemlich großer Verdünnung schnell abzufallen beginnt, sobald eine bestimmte Konzentration überschritten wird. Er konnte als erster zeigen, daß dieser Abfall mit der bei der gleichen Konzentration einsetzenden Kolloidbildung in Beziehung steht, und gab unabhängig von den etwas später erschienenen Arbeiten Burys und seiner Mitarbeiter dieser Konzentration den Namen „die kritische Konzentration" (2). Später führten dann die Leitfähigkeitsmessungen verschiedenerForscher (3) (4) zum Nachweis, daß eine ähnliche kritische Konzentration auch in den Leitfähigkeitskurven anderer Paraffinkettensalze auftritt. Die Messung der Leitfähigkeit kann deshalb als die klassische Methode zur Bestimmung der kritischen Konzentration anionischer und kationischer Assoziationskolloide des Paraffinkettentyps betrachtet werden.

Im Jahr 1941 zeigten Ekwall und Lindström (5), daß ähnliche Leitfähigkeitserscheinungen auch in Lösungen des Natriumsalzes einer alizyklischen Säure, der Abietinsäure, auftreten. Dagegen glaubten Kolthoff und Johnson (6) nachweisen zu können, daß keine kritische Konzentration in der Leitfähigkeit des Natriumsalzes dehydrierter Harzsäure zum Vorschein kommt. Vor kurzem hat jedoch der Verfasser (7) bewiesen, daß die Leitfähigkeitskurve auch der dehydrierten Harzsäureseife einen deutlichen Knickpunkt aufweist. Dasselbe ist für die Leitfähigkeit der Tallölharzsäureseife der Fall (7). In beiden Fällen läßt sich, ganz wie beim Natriumabietat, das Vorkommen einer kritischen Konzentration deutlich aus dem Verlauf der Leitfähigkeit absehen.

Die systematische Untersuchung verschiedener Harzsäureseifen ist fortgesetzt worden. In dieser Arbeit wird über Leitfähigkeitsmessungen von Lösungen einer hydrierten Harzsäureseife berichtet.

Experimentelles

Die Leitfähigkeitsmessungen wurden in gewöhnlicher Weise mittels einer Dyke-Jones-Brücke und eines Oszillationsdetektors (Frequenz 1000 Perioden) ausgeführt. Die Leitfähigkeitsgefäße waren aus Jenaer Glas und besaßen vertikale planparallele Elektroden. Die Temperatur des Thermostaten wurde auf $\pm$ 0,02° C konstant gehalten.

Die hydrierte Harzsäureseife wurde in folgender Weise hergestellt: „Staybelite Resin", ein hydriertes Harz von Hercules Powder Co., USA (Probe Nr. 48—3619), wurde in Aceton gelöst und die Harzsäuren mittels in Azeton gelöstem Cyklohexylamin gefällt (L. Light & Co., Ltd.). Die abfiltrierten Aminsalze wurden dann mehrere Male mit kaltem Azeton gewaschen, wonach die Harzsäuren mittels verdünnter Essigsäurelösung freigesetzt und aus der Mischung mittels peroxydfreiem Äther extrahiert wurden. Das Ätherextrakt wurde durch Waschen mit destilliertem Wasser von Essigsäure befreit, wonach der Äther eingedunstet wurde. Die zurückgebliebenen Harzsäuren wurden aus Azeton umkristallisiert. Der Schmelzpunkt der so erhaltenen Harzsäuren war 177—180° C (korr.). Die spektrophotometrische Untersuchung (8) (Beckman Spek-

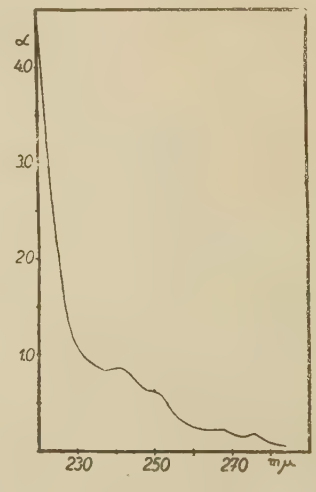


Abb. 1 Die Ultraviolettabsorption der hydrierten Harzsäuren

trophotometer, Type DU) zeigte, daß das Präparat im Ultraviolettgebiet oberhalb 230 mμ keine nennenswerte Absorption besaß, wie aus Abb. 1 hervorgeht, und somit weniger als 1% Abietinsäure enthielt.

Die hydrierten Harzsäuren wurden in absolutem Alkohol gelöst und mittels Natriumäthylat neutralisiert. Die auskristallisierte Seife wurde abfiltriert und bei 78° C im Vakuum getrocknet. Ihr Natriumgehalt wurde auf 7,02% bestimmt (7).

Die untersuchten Lösungen wurden, jede für sich, durch Einwägen von hydrierter Harzsäureseife und Wasser in kleinen Pyrex-Glaskolben hergestellt. Das verwandte Wasser war durch zweimalige Destillation gereinigt worden. Seine Eigenleitfähigkeit betrug $0{,}7-0{,}9 \cdot 10^{-6}$ $Ohm^{-1}cm^{-1}$ bei 20° C und wurde in den Leitfähigkeitswerten als Korrektion nicht berücksichtigt. Die Auflösung der Harzsäureseife geschah bei 60—70° C, wonach die Lösungen 20 Stunden lang bei der Messungstemperatur 40° C aufbewahrt wurden. Die Leitfähigkeitswerte der Lösungen veränderten sich mit der Zeit nicht (7).

Versuchsergebnisse

In Tab. 1 finden sich die Ergebnisse der Leitfähigkeitsmessungen der hydrierten Harzsäureseifenlösungen bei 40° C zusammengestellt. In der ersten Spalte sind die Konzentrationen c in Mol pro 1000 g Wasser, in der zweiten die Quadratwurzeln der Konzentrationen angegeben. In der dritten und vierten Spalte wurden die spezifischen bzw. Äquivalentleitfähigkeiten $\varkappa$ und Λ eingetragen.

In verdünnten Lösungen nimmt die Leitfähigkeit langsam ab; die $\Lambda - \sqrt{c}$-Kurve (Kurve 1, Abb. 2) hat einen Verlauf ähnlich dem eines gewöhnlichen binären Elektrolyts. Verwendet man ohne Korrekturen für die Hydrolyse und die Eigenleitfähigkeit des Wassers die experimentellen Werte dieses Abschnitts zur Extrapolation auf unendliche Verdünnung, so enthält man den Λ_o-Wert 96,4. Die Neigung dieses Kurvenabschnittes beträgt 92. Die in entsprechender Weise bei 40° C für Tallölharzsäureseife berechneten Werte sind 95,9 und 85, die für dehydrierte Harzsäureseife berechneten Werte 94,0 und 95 (7). Die Leitfähigkeitswerte der verschiedenen Harzsäureseifen gleichen also einander sehr.

Wie aus Abb. 2, Kurve 1, ersichtlich, hat die Leitfähigkeitskurve der hydrierten Harzsäureseife bei 0,01 m einen deutlichen Knickpunkt. Die kritische Konzentration unserer hydrierten Harzsäureseife liegt also bei 40° C gemäß den Leitfähigkeitsmessungen bei 0,01 m. Dies stimmt mit dem vom

Tabelle 1

Die Leitfähigkeit der hydrierten Harzsäureseife bei 40° C

c	$\sqrt{c}$	$\varkappa \cdot 10^5$	Λ
0,000727	0,0270	6,937	95,42
0,001649	0,0406	15,40	93,39
0,002646	0,0514	24,25	91,65
0,003698	0,0608	33,57	90,78
0,004320	0,0657	39,04	90,37
0,005091	0,0714	45,71	89,79
0,006317	0,0795	56,49	89,43
0,008217	0,0906	72,07	87,71
0,008690	0,0932	77,05	88,67
0,009530	0,0976	83,26	87,37
0,01069	0,103	89,15	83,40
0,01322	0,115	103,1	77,99
0,01700	0,130	126,6	74,47
0,02245	0,150	155,9	69,44
0,03091	0,176	200,6	64,90
0,03933	0,198	248,6	63,21
0,06190	0,249	367,2	59,32
0,08567	0,293	481,6	56,22

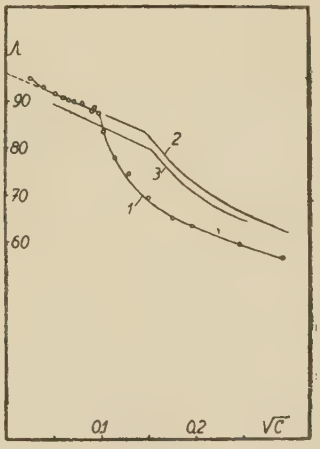


Abb. 2 Die Äquivalentleitfähigkeit der Harzsäureseifen bei 40° C
Kurve 1: Hydrierte Harzsäureseife
Kurve 2: Tallölharzsäureseife (7)
Kurve 3: Dehydrierte Harzsäureseife (7)

Tabelle 2

Die kritische Konzentration der verschiedenen Harzsäureseifen durch Leitfähigkeitsmessungen bestimmt

Harzsäureseife	Temp.	Die kritische Konzentration	Hinweise
Dehydrierte Harzsäureseife	40° C	0,024 M	Harva (7)
Tallölharzsäureseife	20° C	0,021 M	Harva (7)
Tallölharzsäureseife	40° C	0,020 M	Harva (7)
Tallölharzsäureseife	60° C	0,019 M	Harva (7)
Natriumabietat	20° C	0,014 M	Ekwall und Lindström (5)
Natriumabietat	40° C	0,015 M	Back (9)
Hydrierte Harzsäureseife	40° C	0,010 M	

Verfasser früher bei 20° C mit der Farbentitrationsmethode erhaltenen Wert recht gut überein (7). Beim Vergleich der durch Leitfähigkeitsmessungen erhaltenen kritischen Konzentrationen verschiedener Harzsäureseifen miteinander (Tab. 2) geht deutlich hervor, daß die Mizellenbildung bei desto niedrigerer Konzentration anfängt, je weniger Doppelbindungen das Molekül besitzt. Daß diese Verschiedenheit im Bau der Moleküle auch in anderen Eigenschaften von Harzsäureseifenlösungen zum Vorschein kommt, haben Messungen der Hydrolyse (7), der Wasch- und Schaumfähigkeit (10, 11) sowie der Oberflächenspannung (12) gezeigt. Je größer der Wasserstoffgehalt der Moleküle ist, desto geringer wird die Oberflächenspannung. Somit ist offenbar, daß die zwischenmolekularen Kräfte zwischen den Harzsäureanionen größer werden, wenn ihr Wasserstoffgehalt wächst und die hydrophoben Eigenschaften zunehmen.

Auf Grund der Löslichkeitsmessungen der Holzharzsäureseife (wood rosin soap) und einer hydrierten Harzsäureseife haben Merrill und Getty (13) die Schlußfolgerung gezogen, daß die Mizellenbildung in Lösungen der ersteren bei steigender Konzentration langsamer fortschreitet als in denen der letzteren.

Nach Brady und Huff (14) macht sich ein größerer Aggregationsgrad im steileren Verlauf derjenigen Kurve bemerkbar, die sich ergibt, wenn man im Gebiet oberhalb der kritischen Konzentration das Leitfähigkeitsverhältnis Λ/Λ_o gegen das vom Logarithmus der Konzentration aufträgt. Von allen untersuchten Harzsäureseifen hat die Kurve der hydrierten Harzsäureseife die größte Neigung. Dies steht in Übereinstimmung mit demjenigen Schluß, den Verfasser schon früher (7) aus den Hydrolysemessungen der Lösungen der hydrierten Harzsäureseife zog, nämlich, daß die Assoziation in diesem Fall sehr rasch fortschreitet, sobald eine bestimmte Konzentrationsgrenze (= die kritische Konzentration) überschritten wird, ferner daß hierbei nahezu unmittelbar polyvalente Anionen und Mizellen entstehen.

Zusammenfassung

Die Leitfähigkeit einer hydrierten Harzsäureseife in wäßrigen Lösungen bei 40° C wurde bestimmt. Aus diesen Messungen ergab sich für ihre kritische Konzentration der Wert 0,01 m. Werden die Leitfähigkeiten verschiedener Harzsäureseifen miteinander verglichen, so ergibt sich, daß bei hydrierter Harzsäureseife die Mizellenbildung bei niedrigerer Konzentration als bei den übrigen beginnt, ferner daß ihr Aggregationsgrad am größten ist.

Literatur

1) McBain, J. W., M. Laing und A. Titley, Trans. Chem. Soc. **115**, 1279 (1919).
2) Ekwall, P., Acta Acad. Aboensis, Math. Physic. **IV**, 6 (1927).
3) Lottermoser, A. und F. Püschel, Kolloid-Z. **63**, 175 (1933).
4) Malsch, J. und G. Hartley, Z. physik. Chem. A. **170**, 321 (1934).
5) Ekwall, P. und R. Lindström, Finnish Paper Timber J. **23**, 64 (1941).
6) Kolthoff, I. und W. Johnson, J. Phys. Colloid Chem. **50**, 440 (1946).
7) Harva, O., Acta Acad. Aboensis Math. Physic. XVII, 4 (1951), Dissertation.
8) Harris, G. und T. Sanderson, J. Amer. Chem. Soc. **70**, 334 (1948).
9) Back, E., Svensk Papperstidning **54**, 657 (1951).
10) Pohle, W. und C. Speh, Oil and Soap **17**, 214 (1940).
11) Pohle, W., Oil and Soap **18**, 247 (1941).
12) Pohle, W., Oil and Soap **17**, 150 (1940).
13) Merrill, R. und R. Getty, J. Phys. Colloid Chem. **52**, 167 (1948).
14) Brady, A. und H. Huff, J. Colloid Sci. **3**, 511 (1948).

Aus der Chemischen Abteilung am Hygienischen Institut der Universität in Kiel

Einfluß von Ionen auf die Struktur bei der Gelbildung

Von H. Thiele und G. Kienast

Mit 12 Abbildungen

(Eingegangen am 29. März 1952)

Ionen können beim langsamen Diffundieren in ein Sol dessen anisotrope Teilchen ausrichten[1–4]). Die bisherigen Ergebnisse gelten für Kristalle oder gesättigte Lösungen. Die Verwendung von Kristallen ermöglichte das Einbringen von hohen Ionenkonzentrationen selbst in konzentrierte Sole. Dabei mußte vorläufig auf vergleichbare Elektrolytkonzentrationen verzichtet werden. Die gerichtete Koagulation anisotroper Kolloide durch Ionen, bezeichnet als Ionotropie, ist nicht in dem Sinne eine Koagulation, daß sich festes Koagulat und

[1]) Thiele, H., Naturwissensch. **34**, 123 (1947).
[2]) Thiele, H., Z. Naturforschg. **3b**, 7 (1948).
[3]) Thiele, H. u. H. Micke, Kolloid-Z. **111**, 73 (1948).
[4]) Thiele, H. u. H. Micke, Kolloid-Z. **116**, 1 (1950).

Flüssigkeit trennen, sondern das Kolloid wird nur partiell entladen, so daß ein Gel entsteht. In dieser chemogenen Gallerte sind die Kolloidteilchen mehr oder weniger geordnet — tangential oder radial. Man kann den Vorgang auch als langsames Aufheben einer Übersättigung auffassen. Die Übersättigung entsteht durch den Elektrolyten im Sol. Das Aufheben erfolgt allmählich von einem Zentrum aus und führt zu einem Gel mit Sphäritstruktur.

Um das Verhalten der Ionen gegenüber Kolloiden unter vergleichbaren Bedingungen zu untersuchen, wurden nunmehr Lösungen gleicher Konzentration verwendet, und zwar 0,3 molare Lösungen, weil das schwerstlösliche Salz innerhalb der Versuchsreihen, das Bariumnitrat, sich noch zu 0,3 Mol/l löst. Die angewandten Elektrolytmengen führten stets zu vollständiger Gelbildung. Die Formen waren regelmäßiger als bei den mit Hilfe von Kristallen entstandenen, die Doppelbrechung war gut zu messen. Ein Nachteil war, daß bei hohen Solkonzentrationen der Elektrolyt auf der Oberfläche des Sols verblieb und auseinanderfloß. Auf Messungen mit konzentrierten Solen mußte verzichtet werden.

Da für die regelmäßige Ausbildung ionotroper Gele die Art der Kolloide wesentlich ist, sind zunächst die Darstellungsmethoden und Strukturen der verwendeten Sole beschrieben.

a) Vanadinpentoxydsol

Bisher wurde ein V_2O_5-Sol nach Biltz aus Ammoniummetavanadat verwendet, welches bei einem V_2O_5-Gehalt von über 0,3 % nach einigen Tagen eine Taktophase ausbildet. Später sedimentieren Lamellen von V_2O_5. Das Auftreten durch Aggregation entstandener größerer Mizellen oder Kristallite wurde von vielen Autoren beobachtet und diskutiert.

Gessner[5]) kommt zu dem Ergebnis, daß im V_2O_5-Sol Mikrokristalle vorliegen, welche durch einen besonderen Kristallisationsprozeß zu Stäbchen heranwachsen. Das bei der Darstellung der Sole in instabiler Form entstandene V_2O_5 soll sich unter Wasseraufnahme in hochkondensierte Vanadinsäure umlagern. Dieses Wachstum durch Umlagerung wird unterstützt durch eine Anreicherung von Vanadinsäure aus der Lösung an den Oberflächen der schwer löslichen, größeren Teilchen, wobei leichter lösliche, kleinere Partikel aus der Lösung verschwinden.

Diesselhorst und Freundlich[6]) vertreten die Anschauung, daß anisotrope Teilchen nicht durch Kristallisation, sondern durch parallele Aneinanderlagerung der Primärpartikel wachsen. Zocher[7]) fand, daß das V_2O_5 eines doppelbrechenden Sols im Debye-Scherrer-Diagramm die gleichen Interferenzen zeigt wie V_2O_5, welches aus einer Schmelze kristallisiert. Da auch bei anderen Solen Kristallstrukturen gefunden wurden, erweitert er die Ansicht von Freundlich in der Weise, daß die Primärteilchen auch kristallisiert sein können und neben der Aggregation ein Kristallisationsvorgang erfolgen kann.

Alle bisher durchgeführten Untersuchungen an V_2O_5-Solen lassen eine eindeutige Erklärung entweder für eine reine Kristallisation oder für eine reine Aggregation durch parallele Anlagerung der Primärteilchen nicht zu. Im übrigen weiß man heute, daß zwischen Aggregation und Kristallisation keine scharfe Grenze besteht, sondern Zwischenzustände auftreten können. Damit ist die Entscheidung für den einen oder anderen Vorgang unwesentlich.

Wie aus den Untersuchungen von Gessner[5]) hervorgeht, wird im gealterten Sol von Biltz ein stöchiometrisches Verhältnis von $V_2O_5 : NH_4 = 3:1$ gefunden. Diese Tatsache deutet darauf hin, daß im gealterten Sol eine bestimmte chemische Verbindung vorliegt, nämlich das saure Ammoniumsalz einer Isopolyvanadinsäure. Besteht diese Verbindung aber bereits in den Primärteilchen und Einzelmolekülen in der Lösung, so führen sowohl Kristallisation wie Aggregation zum gleichen Ergebnis.

Die Tatsache, daß stets eine konstante Menge NH_4 im Sol gefunden wurde, ist von Wichtigkeit für die Stabilität der Sole. Sei es, daß auf 6 verzerrte VO_4-Tetraeder im Kristallit ein NH_4 gefunden ist oder an der Oberfläche der Isopolyvanadinsäure NH_4-Ionen gehalten werden, in jedem Fall wird das weniger hydratisierte NH_4-Ion die Eigenschaften des Sols beeinflussen.

Bei der Messung der Doppelbrechung ionotroper Gele stört das Auftreten verschiedenartiger Teilchen[4]). Im Austausch des wenig hydratisierten NH_4-Ions durch das stark hydratisierte Li-Ion fanden wir eine Möglichkeit, die Stäbchenaggregation

[5]) Gessner, H., Kolloid-Beih. **19**, 76 (1924).

[6]) Diesselhorst, W. u. H. Freundlich, Physik Z. **17**, 117 (1916).

[7]) Zocher, H., Z. physikal. Chem. **28**, 312 (1921).

ganz zu verhindern. Die große Hydrathülle des Lithiums wirkt einer Dehydratation und Aggregation entgegen. Bei Versuchen, in denen die NH_4-Ionen durch Li-Ionen ersetzt wurden, ließ sich selbst nach einem halben Jahr noch keine Teilchenvergrößerung im Sol erkennen. Die Bildung der Taktophase blieb aus. Beim Hinzufügen von Li-Ionen zu einem $(V_2O_5)NH_4$-Sol löst sie sich sogar auf.

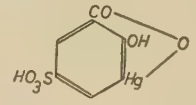
Der Austausch der Ionen läßt sich im Sol vornehmen. Während aus 100 ml V_2O_5) NH_4-Sol durch Ultrafiltration 16,2 Millimol NH_4 im Filtrat gefunden wurden, enthält das Filtrat des gleichen Sols nach Zusatz von LiCl zu 0,02 normaler Lösung 19,9 Millimol NH_4. Bei 0,1 normaler Lösung an $AlCl_3$ stieg der Wert bis auf 32,7 Millimol NH_4. Das Sol war nun vollkommen geflockt. Zur Darstellung dieses (V_2O_5) Li-Sols, welches nur eine Art von Teilchen enthält und keine Taktophase bildet, geht man besser vom Lithiumvanadat aus.

Ammoniummetavanadat wird in einer Porzellanschale mit der berechneten Menge wäßriger Lithiumhydroxydlösung versetzt und auf dem Wasserbad eingedampft. Dabei entweicht alles NH_3, und es entsteht ein rein weißes, ammoniakfreies Lithiumvanadat. 1 g dieses $LiVO_3$ wird mit wenig Wasser in einer Achatreibschale fein verrieben, 10 ml einer 1 n-HCl werden hinzugefügt und der rotbraune Niederschlag absitzen gelassen. Durch Zentrifugieren wird das rotbraune V_2O_5 von der Lösung getrennt und so lange in der Zentrifuge mit warmem, destilliertem Wasser gewaschen, bis die überstehende, anfangs schwach gelbe Flüssigkeit eine blutrote Farbe annimmt. Darauf wird mit der entsprechenden Menge Wasser peptisiert. Das erhaltene Sol wird nach wenigen Tagen doppelbrechend, aber selbst nach Monaten bildet sich keine Taktophase aus. Das stark hydratisierte Li-Ion verhindert eine Aggregation der einzelnen Fäden. Eine Umkehr der ionotropen Doppelbrechung wie beim V_2O_5-Sol aus NH_4VO_3 tritt nicht auf. Das ionotrope Gel ist bei allen Solkonzentrationen positiv doppelbrechend. Die gemessenen Werte sind etwas kleiner als beim alten Sol. Das V_2O_5-Sol aus $LiVO_3$ wird im folgenden (V_2O_5)Li geschrieben. Durch das Lithiumion wird das V_2O_5-Sol stabilisiert. Seine Teilchen werden keine wesentlich andere Struktur haben als die im $(V_2O_5)NH_4$-Sol. Es wird also gleichermaßen starre Fäden enthalten. Dies soll demnächst durch elektronenmiskokropische Aufnahmen sichergestellt werden.

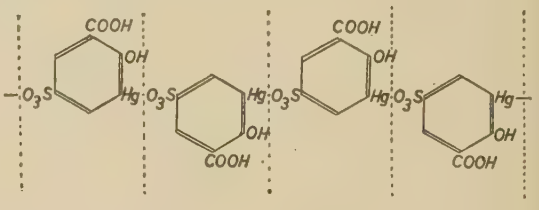
b. Quecksilbersulfosalizylsäure-Sol.

5 g Sulfosalizylsäure werden in 100 ml Wasser bei 80° unter ständigem Rühren mit einer wäßrigen Aufschlämmung von feinzerriebenem gelbem Quecksilberoxyd versetzt. Das Quecksilberoxyd wird in kleinen Anteilen so lange eingetragen, bis eine Trübung anzeigt, daß das Quecksilbersalz der Quecksilbersulfosalizylsäure sich abzuscheiden beginnt. Die Lösung wird siedendheiß filtriert und ein farbloses wasserklares, stark viskoses Sol erhalten.

Quecksilbersulfosalizylsäure gehört zu den Assoziationskolloiden. Im Sol befinden sich die kolloid- und ionogengelösten Anteile im Gleichgewicht. Mit steigender Temperatur und zunehmender Verdünnung ändert sich das Gleichgewicht zugunsten des molekulargelösten Anteils. Als Kolloidelektrolyt besitzt das Sol eine hohe Leitfähigkeit. Nach Ostwald und Mertens[8]) hat die Quecksilbersulfosalizylsäure die Struktur

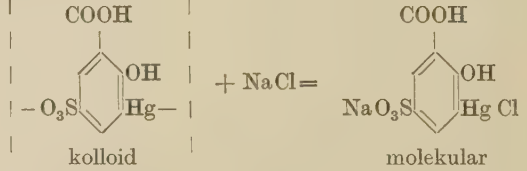


Besser als durch diese Anhydridform wird die Bildung langer Ketten und Fäden durch die Formel erklärt:



Durch gestrichelte Linien ist die mizellare Baugruppe abgetrennt, welche hintereinandergereiht die Fäden ergibt. Für die Fadenstruktur sprechen hohe Viskosität und Spinnbarkeit.

Während die Konstitution des Monomeren gesichert ist, kann man über die Bindung der einzelnen Kettenglieder auf Grund des chemischen und kolloidchemischen Verhaltens folgendes aussagen: Die Konstitution der 5-Sulfosalizylsäure wurde durch Mendius[9]) bewiesen. Das Quecksilber geht in 3-Stellung in den Ring hinein, wie durch Direktion der OH-Gruppe in der 2-Stellung sowie der —COOH- und $-SO_3H$-Gruppen in 1- und 5-Stellung zu erwarten ist. Mit 0,1 n Jodjodkaliumlösung läßt sich das Quecksilber quantitativ durch Jod ersetzen und dieses mit Thiosulfat titrieren. Allgemein stellt man fest, daß Halogenide das Sol rasch verflüssigen. Für NaCl als Beispiel würde man diesen Vorgang folgendermaßen formulieren:

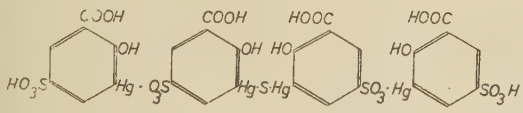


[8]) Ostwald, W. u. Mertens, Kolloid-Beih. **23**, 242 (1926).

[9]) Mendius, L. Ann. **103**, 39 (1857).

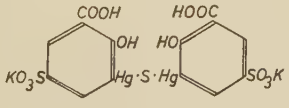
Dann bildet sich langsam ein Niederschlag der Quecksilberhalogenide[10]).

Gleichermaßen verflüssigen andere Alkalisalze sowie Säuren und Basen. Durch Eindampfen der Lösung lassen sich sowohl das Mono- als auch das Di-Kalium oder -Natriumsalz isolieren. Leitet man H_2S in eine alkoholische Suspension der Quecksilbersulfosalizylsäure ein, so fällt auf erneuten Zusatz von Alkohol eine definierte Verbindung aus, welche 4 Kettenglieder enthält, denen folgende Struktur zukommt[11]):



$C_{28}H_{18}O_{24}S_5Hg_4$

Auch das Monokaliumsalz wird durch Einleiten von H_2S in die alkoholische Suspension und erneuten Zusatz von Alkohol als kristallisierte Verbindung gefällt. Das erhaltene Produkt enthält zwei Moleküle des Kaliumsalzes und besitzt folgende Struktur:



$C_{12}H_8O_{12}S_3Hg_2K_2$

Nach dem chemischen Verhalten der Quecksilbersulfosalizylsäure kann eine Kettenbildung nur über das Quecksilber als Brükkenatom stattfinden. Theoretisch können sowohl die OH-Gruppe als auch die -COOH- oder SO_3H-Gruppen als Bindungspartner auftreten. Für die OH-Gruppe ist die Wahrscheinlichkeit gering, weil sie gegenüber den anderen beiden Gruppen nur schwachen Säurecharakter besitzt. Für die COOH- und SO_3H-Gruppen läßt sich eine eindeutige Entscheidung chemisch kaum treffen, wenn auch das SO_3H stärker dissoziiert sein wird als COOH. Eine Klärung der Bindungsverhältnisse wäre durch ein Ultrarotspektrum zu erwarten, um die Lage der HgO-Bindung gegenüber der COOH- oder SO_3H-Gruppe zu erkennen.

Die ausgeprägte Fadenstruktur des Sols zeigt die elektronenmikroskopische Aufnahme. Die Fäden sind weicher und beweglicher als beim V_2O_5-Sol.

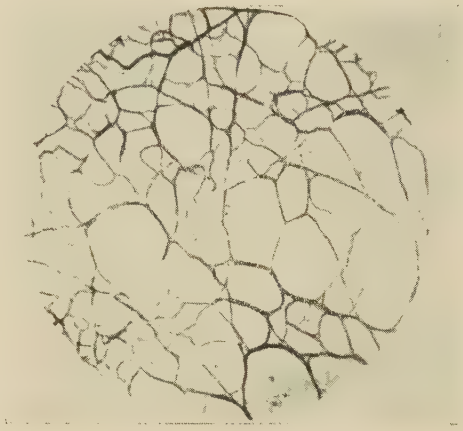


Abb. 1 Quecksilbersulfosalizylsäure
Elektronenmikroskopische Aufnahme, 10000fache Vergrößerung (H. Gessner)

c. Eisenoxyd-Sol

Zur quantitativen Bestimmung der Richtwirkung durch Anionen ist die Darstellung eines positiv geladenen, anisotropen Sols erforderlich, da der Einfluß des Gegenions auf ein Kolloid wesentlich größer ist als der des Nebenions. Ein Eisenoxydsol nach Graham, das über zehn Jahre gealtert war, entsprach den Anforderungen. Künstliche Alterung führte zu keinem Ergebnis[2]).

Dargestellt wurden Sole aus Eisen-III-chlorid[12]), Eisen-III-Nitrat[13]) und Eisen-III-perchlorat[14]) durch Hydrolyse mit Ammoniumhydroxyd oder Ammoniumkarbonat. Besonders beim Fe $(ClO_4)_3$ wäre zu erwarten, daß das wenig hydratisierte ClO_4^- als Gegenion die Alterung begünstigt. In Konzentrationen von 0,5%, 1,0% und 1,5% versuchten wir, die Sole künstlich zu altern. Da die Alterung eine Dehydratisierung und Teilchenvergrößerung bedeutet, versuchten wir durch Tempern der Sole ohne und mit Zusatz verschiedener Elektrolyte zum Ziel zu kommen. Lithiumsulfat wählten wir, weil das negative SO_4 mit kleiner Hydrathülle als Gegenion und das stark hydratisierte Lithium als Nebenion die Dehydratation der Kolloidteilchen beschleunigt. Die Versuche führten zu keinem befriedigenden Ergebnis. Die Strömungsdoppelbrechung der Sole nahm zwar bald zu, doch war das Sol gegenüber Elektrolyten zu empfindlich, so daß sich kein gleichmäßiges Gel ausbildete, sondern eine ungeordnete Fällung entstand. Die nachfolgende Tabelle gibt einen Überblick über das Verhalten der Sole bei den angewandten Methoden der künstlichen Alterung. Die Versuche ver-

[10]) Prakasch, S. u. N. R. Dhar, J. indian chem. Soc. **7**, 367 (1930).
C 1930 II 3005.

[11]) Kijoysiki Ishikara, J. pharm. Soc. Japan **49**, 134 (1929). C. 1930 I 47.

[12]) Biltz, W., Ber. dtsch. chem. Ges. **35**, 4431 (1902).

[13]) Graham, Th., Ann. **121**, 45 (1862).

[14]) Jander, G., Z. phys. Chem. Abt. A **149**, 97 (1930).

liefen für alle Konzentrationen und Darstellungsmethoden der Sole gleich.

Sol ohne Elektrolyt 50—60° C nach 8 Tagen	1. roter kristalliner Niederschlag 2. braune Solphase 3. hellgelbes Sol 2. und 3. anisotrop, keine Gelbildung bei Elektrolytzusatz Strömungsdoppelbrechung nimmt zu
Sol mit Elektrolyt Li_2SO_4 nach 1 Monat	Steigender Elektrolytzusatz führt zu einem thixotropen Sol, anschließend erfolgt Flockung. Strömungsdoppelbrechung nimmt ab
Sol mit Elektrolytzusatz und Tempern bei 50—60° C nach 8 Tagen	Thixotropes Sol wird geflockt

Die Struktur der Sole ändert sich mit den Bedingungen der Darstellung. Vielfach entstehen Gemische von Fe_2O_3, oder α- und β-FeO. OH als Goethit, Böhmit und Rubinglimmer mit wechselndem Zerteilungsgrad*).

Die elektronenmikroskopische Aufnahme täuscht eine Stäbchenform der Partikel eines gealterten Soles vor. Vermutlich aber ist diese erst beim Eintrocknen auf der Kollodiumfolie entstanden und zwar aus Plättchen, genau wie bei der Graphitsäure, deren Bild dem des Fe-oxyds zum Verwechseln ähnelt. Die elektronenmikroskopischen Aufnahmen wurden für beide Sole wiederholt, um eine Verwechslung auszuschließen.

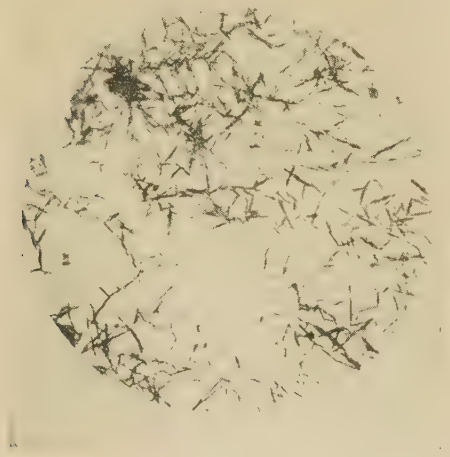


Abb. 2 Eisenoxydsol
elektronenmikroskopisch, 10000fach

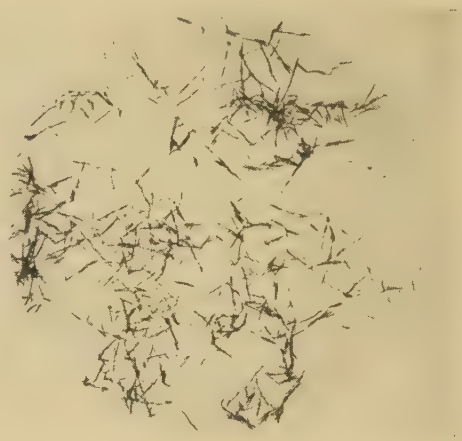


Abb. 3 Graphitsäure-Sol
elektronenmikroskopisch, 10000fach

II. Darstellung ionotroper Gele und Messung der Doppelbrechung

Die gerichtete Koagulation wurde in flachen Glasschalen beobachtet, welche durch Aufkitten von Glasringen von 1 cm Höhe und 3,5 cm Durchmesser auf geprüfte spannungsfreie, planparallele Glasplatten hergestellt sind. In die Glasschalen wurden je 2 ml Sol pipettiert und nach etwa 4 bis 5 Stunden die Elektrolytlösung in die Mitte der Schale gebracht. Im Kühlschrank (+ 15° C) wurden die Schalen mindestens 15 Stunden sich selbst überlassen und anschließend die Doppelbrechung gemessen. Zur Messung eignen sich nur regelmäßig ausgebildete Gelscheiben. Die quantitative Bestimmung der Doppelbrechung erfolgt im Polarisationsmikroskop mit einem Kompensator nach Berek bei 50facher Vergrößerung (Lichtquelle: Lampe von 6 V und 5 Amp., weißes Licht mit einem Schwerpunkt bei etwa 570 mμ). Mit dem Kompensator wurden bei jedem regelmäßigen Gel 3—4 Messungen durchgeführt und davon der Mittelwert gebildet. Bei bekannter Schichtdicke d des Sols läßt sich ein spezifischer Doppelbrechungswert n′—n″ berechnen, wenn außerdem die Konzentration des Sols bekannt ist. Um für Sole vergleichbare Werte zu erhalten, bezieht man sich stets auf die gleiche Konzentration von 1%. Der maximale Fehler beträgt bei höheren DB-Werten ± 5%, bei niederen bis zu ± 20%. Alle Messungen wurden häufig wiederholt und ergaben innerhalb der Fehlergrenzen reproduzierbare Werte.

III. Der Einfluß der Ionen

a. Richtwirkung der Gegenionen

Früher war gezeigt worden, daß die ionotrope Wirkung unabhängig von der Art des Kolloids mit abnehmendem Radius der Gegenionen ansteigt. Dieses Ergebnis gilt

*) Schikorr. G. Z. Anorgan. Chem. **191**, 322 (1930) und Kolloid-Z. **52**, 25 (1930).

für Ionenpaare, die in gesättigter Lösung oder in Form kleiner Kristalle in das Sol eingebracht wurden. Wie bisher haben wir die Ionenradien nach Goldschmidt beibehalten[4]), obgleich für ihre Wirkung in wäßriger Lösung die Radien der hydratisierten Ionen maßgebend sind — doch sind die Ionenradien nach Goldschmidt für einen Vergleich besser gesichert als die der hydratisierten Ionen. Die erhaltenen Ergebnisse werden nicht verändert, wenn man die Radien der hydratisierten Ionen einsetzt.

Zunächst untersuchten wir das (V_2O_5)Li-Sol. Als Gegenionen wählten wir Lösungen der Alkalien als kugelförmige, einwertige Ionen in gleicher Molarität. Als Nebenion diente jeweils Chlorid. Während die Elektrolytkonzentration für alle Versuchsreihen gleich blieb, wurde die Solkonzentration innerhalb der Grenzen 0,3 —1,1 % (V_2O_5)Li variiert. Die folgende Tabelle gibt einen Überblick der Messungen für die Alkalien in 0,3-molarer Lösung bei verschiedenen Konzentrationen des V_2O_5Li-Sols.

Salz 0,3 Mol/l	1,1%iges Sol a—b 2	Γ	$\gamma\cdot\lambda$	0,8%iges Sol a—b 2	Γ	$\gamma\cdot\lambda$
Li Cl	6,3	93	85	4,7	52	65
Na Cl	6,6	102	93	6,2	90	112
K Cl	9,8	225	204	8,9	186	231
Rb Cl	9,0	190	173	7,5	132	165
Cs Cl	8,9	186	169	7,7	140	175

Salz 0,3 Mol/l	0,6%iges Sol a—b 2	Γ	$\gamma\cdot\lambda$	0,3%iges Sol a—b 2	Γ	$\gamma\cdot\lambda$
Li Cl	3,8	34	62	3,6	30	107
Na Cl	5,0	59	107	4,2	42	150
K Cl	7,5	132	240	5,2	64	228
Rb Cl	6,3	93	169	4,9	57	204
Cs Cl	6,6	102	182	4,5	48	172

a und b = Kompensatorablesung bei Links- und Rechtsdrehung
Γ = Gemessene Doppelbrechung (Eichtabelle)
$\gamma\cdot\lambda$ = Gangunterschied umgerechnet auf 1%iges Sol

Die erhaltenen Werte sind in Abb. 4 wiedergegeben.

In gleicher Weise wie die einwertigen Gegenionen wurden auch die der zweiwertigen Erdalkalien in 0,3-molarer Lösung untersucht. Die graphische Darstellung der Abb. 5 gibt die Ergebnisse wieder.

In Übereinstimmung mit früheren Ergebnissen fanden wir, daß das Maximum der positiven Doppelbrechung bei Konzentrationen von 0,5 bis 0,6 % liegt, obgleich das Sol nicht aus NH_4VO_3, sondern aus $LiVO_3$ dargestellt worden ist[4]).

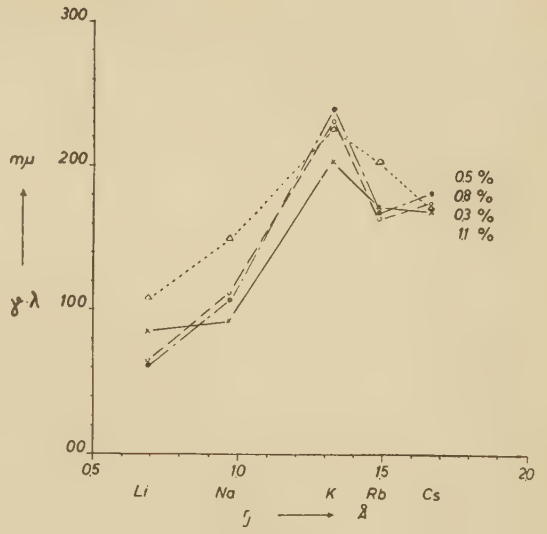


Abb. 4 Ionotrope Doppelbrechung mit den einwertigen Gegenionen der Alkalien, (V_2O_5)Li-Sol verschiedener Konzentration
Abszisse: Radien der Gegenionen in Å. Ordinate: Gangunterschiede $\gamma\lambda$ in mμ.

Weitere Untersuchungen galten der Quecksilbersulfosalizylsäure. Als Elektrolyte wurden die Nitrate der Erdalkalien, ebenfalls in 0,3-molarer Lösung, angewandt. Alkalien und Halogenide sind für Quecksilbersulfosalizylsäure unbrauchbar, da sie die Fäden zu Monomeren abbauen. Für die Erdalkalinitrate sind die Daten der Meßreihe in der Abb. 6 graphisch aufgetragen.

Auch für die Quecksilbersulfosalizylsäure konnte das Ansteigen der Doppel-

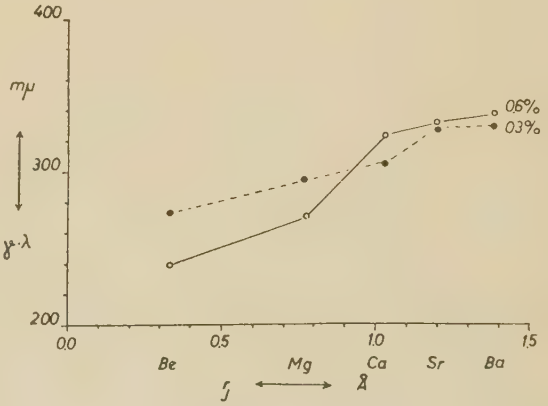


Abb. 5 Ionotrope Doppelbrechung mit den zweiwertigen Gegenionen der Erdalkalien, (V_2O_5)Li-Sol verschiedener Konzentration

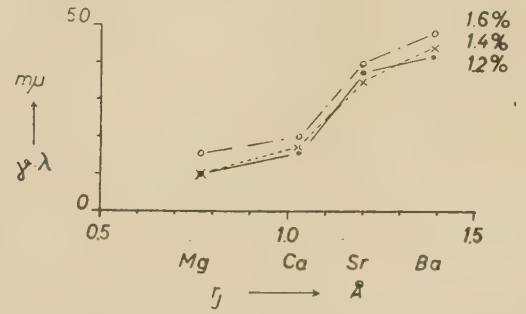


Abb. 6 Ionotrope Doppelbrechung bei den zweiwertigen Gegenionen der Erdalkalien. Quecksilbersulfosalizylsäure verschiedener Konzentration

brechung mit steigender Solkonzentration innerhalb der zur Messung geeigneten Konzentrationen bestätigt werden[4]).

Während bei den Kristallen und gesättigten Lösungen sowohl beim (V_2O_5)Li als auch beim Quecksilbersulfosalizylsäure-Sol ein Ansteigen der Doppelbrechung mit abnehmendem Ionenradius gefunden wurde, ergab sich für 0,3-molare Elektrolytlösungen ein anderes Bild. Bei den Alkalien lagen die Werte der Doppelbrechung der Ionen K, Rb und Cs höher als beim Li oder Na. Dieser Unterschied gilt für alle Solkonzentrationen. Für 0,5- und 0,8%iges (V_2O_5)Li-Sol fanden wir einen fast gleichen Verlauf der Abhängigkeit der Doppelbrechung vom Ionenradius, während bei höheren oder niederen Konzentrationen der Kurvenverlauf sich etwas ändert. Das Maximum der Ausrichtung liegt beim Kalium. Eine vollständige Untersuchung der Richtwirkung von Ionen auf Kolloide macht Messungen auch bei drei- und vierwertigen Salzen erforderlich. Wir haben darauf verzichtet, weil diese Lösungen leicht hydrolysieren und sich anomal verhalten. Die gleichen Anomalien fand Matijevic[15]) bei Flockungsversuchen an lyophoben Kolloiden für Thorium- und Aluminiumsalze. Durch Hydrolyse treten Aggregation von Oxysalzen und Bildung von Kolloiden auf. Noch stärker als bei den Alkalien wandelt sich das Bild bei den Erdalkalien. Während mit festen Salzen Beryllium Gele mit der stärksten und Barium Gele mit geringster Doppelbrechung ergaben, gilt für 0,3-molare Lösungen das entgegengesetzte. Auch beim Quecksilbersulfosalizylsäure-Sol ergab sich für alle Konzentrationen ein starkes Ansteigen der Doppelbrechung vom Mg zum Ba. Beryllium läßt keine exakten Messungen der Doppelbrechung zu, da es nur eine kleine Gelscheibe ausbildet, die sich in wenigen Stunden reversibel wieder in ein Sol umwandelt.

Der Verlauf der Kurven zeigt, daß die ionotrope Ausrichtung der Kolloide von der Konzentration des Elektrolyten abhängt. Auch die Solkonzentration hat beim (V_2O_5)Li-Sol einen — wenn auch wesentlich geringeren — Einfluß auf die Größe der Doppelbrechung in Abhängigkeit von der Art des Gegenions.

Insgesamt erkennt man aus dem Verlauf der Kurven, daß die Doppelbrechung bei den Alkalien in der Reihenfolge Li < Na < K zunimmt, und zwar bei mittleren Solkonzentrationen von $\gamma \cdot \lambda$ — 60 mμ für Li über ~ 110 mμ bei Na bis 230 mμ beim Kalium. Rb und Cs ergeben eine Doppelbrechung von nur ~ 170 mμ. Entsprechend der höheren Wertigkeit der Erdalkalien finden wir für diese Werte von ~ 240 mμ für Be bis ~ 340 mμ beim Ba. Die Richtwirkung nimmt von Beryllium bis Barium in der Reihe Be < Mg < Ca < Sr < Ba zu. Dieser Verlauf gilt in gleicher Weise für die Richtwirkung in der Quecksilbersulfosalizylsäure. Der umgekehrte Verlauf der Ausrichtung der Teilchen durch Ionen, die in stets gleicher Konzentration von 0,3 molaren Lösungen in das Sol gebracht wurden, gegenüber den früher gefundenen Werten bei fester Substanz oder gesättigter Lösung[4]) ließ sich allein durch die Löslichkeitsunterschiede der Salze erklären. So ist Li Cl wesentlich besser löslich als NaCl und dieses leichter als KCl. RbCl und CsCl würden sich auch hier abweichend verhalten. Bei den Erdalkalien wäre die Reihenfolge gewahrt, da $MgCl_2$ und $CaCl_2$ sehr leicht löslich sind und die Löslichkeit über $SrCl_2$ zum $BaCl_2$ stark abnimmt. Auch für die Nitrate gilt die gleiche Reihenfolge der Löslichkeiten.

b. Richtwirkung der Nebenionen

Da es nicht gelang, ein elektropositives, anisotropes Sol für die Messung der durch Anionen hervorgerufenen Doppelbrechung darzustellen, führten wir Reihenversuche am (V_2O_5)Li-Sol durch. Als Nebenionen gegenüber (V_2O_5)Li beeinflussen die Anionen die anisotropen Teilchen nur wenig. Die Wirkung ist etwa eine Zehnerpotenz kleiner als die der Kationen als Gegenionen. Eine große Zahl Messungen mit den Anionen Cl^-, Br^-, J^-, SCN^-, ClO_3^-, BrO_3^-, JO_3^-, NO_3^-, CH_3COO^-, SO_4^- ließ erkennen, daß die Reihenfolge der Einwirkung der Nebenionen je nach der Art der Gegenionen wechselt. Als Kationen dienten in drei Meßreihen Lithium, Natrium und Kalium.

Die Elektrolytlösungen waren wieder 0,3-molar. Ein System läßt sich in dem Wechsel der Reihenfolge nicht erkennen. Um aber einen Überblick über die Größe der Änderungen bei verschiedenen Ionen-

[15]) Matijevic, E. u. B. Tezak, Kolloid-Z. 125, 1 (1952).

paaren zu geben, ist für die Anionen Cl^-, Br^- und J^- das Maß der Doppelbrechung $\gamma \cdot \lambda$ gegen den Ionenradius bei verschiedenen Solkonzentrationen aufgetragen (Abbildung 7).

Die Kurven zeigen, daß sich die Reihenfolge der Wirkung der Nebenionen je nach der Art des Gegenions ändern kann. Während beim Kalium und Natrium die Chloride stärker als die Bromide wirken, fanden wir für Lithium bei allen Solkonzentrationen die umgekehrte Reihenfolge. Für die Jodide lassen sich keine exakten Angaben machen, da nach kurzer Zeit ein Teil des Jodides zu Jod oxydiert wird. Die früher gefundene Zunahme der Richtwirkung der Nebenionen F^-, Cl^- und Br^- für die Natriumsalze[4]) ließ sich ebenfalls auf eine Zunahme der Löslichkeit von Na F zum Na Br zurückführen.

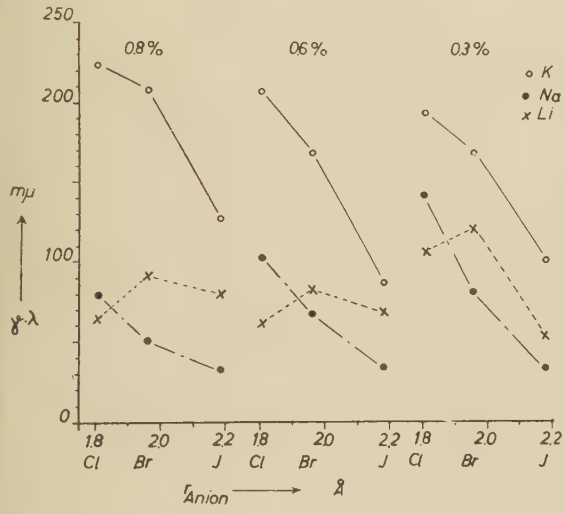


Abb. 7 Ionotrope Doppelbrechung bei den Alkalihalogeniden, (V_2O_5)Li-Sol verschiedener Konzentration

c. Elektrolytkonzentration und ionotrope Ausrichtung

Ionen richten die Mizellen beim langsamen Diffundieren in ein Sol aus. Die Stärke der Ausrichtung ist nicht nur von der Art der Ionen abhängig, sondern auch von der Elektrolytkonzentration. Mit Ausnahme von Rubidium und Cäsium verläuft die Änderung der Ausrichtung für 0,3-molare Elektrolytlösungen analog der Hoffmeisterschen Ionenreihe.

Frühere Untersuchungen hatten ergeben, daß die Kolloidteilchen des Vanadinpentoxydsols sich bei Ionendiffusion wie Multipole im inhomogenen Feld verhalten und ihre ionotrope Ausrichtung durch die Ionenbeweglichkeit bestimmt wird. Ionenbeweglichkeit und Diffusionsgeschwindigkeit stehen in enger Beziehung zueinander. Während bei normaler Diffusion sich die Konzentration des Elektrolyten von Punkt zu Punkt ändert, d. h. die vom Gefälle des osmotischen Druckes herrührende Kraft wirksam ist, treten bei Kolloiden noch der Ionenaustausch und die Membranbildung auf, zwei Effekte, welche den normalen Verlauf der Diffusion in verschiedener Weise beeinflussen können, je nachdem, ob ein Ion stark oder schwach adsorbiert wird, oder auch, ob eine Membranbildung in verdünntem oder konzentriertem Sol erfolgt. Nach Untersuchungen von V. Freise[16]) auf Anregung von Bonhoeffer erfolgt eine Membranbildung spontan und damit auch der Übergang vom Diffusionspotential zum Membranpotential. Für unsere Messungen bedeutet es, daß für einen Punkt des Sols anfangs ein Diffusionspotential auftritt. Dann erfolgt ein Austausch der Lithium-Ionen des (V_2O_5)Li an der Oberfläche der Kolloidteilchen, bis durch Adsorption und Austausch von Ionen die Lyosphäre der V_2O_5-Fäden an einzelnen Punkten so weit abnimmt, daß die Fäden sich an diesen Punkten vernetzen. In diesem Augenblick bildet sich aus mehr oder weniger ausgerichteten, anisotropen Teilchen die Membran. Der Grad der Ausrichtung im Gel wird nicht nur von der Diffusionsgeschwindigkeit abhängen, sondern von der zeitlichen Aufeinanderfolge und Geschwindigkeit folgender Vorgänge: 1. Diffusion, 2. Ionenaustausch und 3. Membranbildung. Für die Festigkeit und Durchlässigkeit der Membran ist die Konzentration des Sols wichtig. Die Dicke der Membran nimmt mit steigender Solkonzentration zu.

Wenn zwei Salze wie $K_4[Fe(CN)_6]$ und $CuSO_4$ in Lösung miteinander reagieren und eine Kupferferrozyanmembran bilden, könnte man annehmen, daß sich die Membran aus den beiden Ionen $[Fe(CN)_6]^{4-}$ und Cu^{++} direkt bildet. Freise hat aber gezeigt, daß zunächst aus den Ionen ein Cuferrozyanid im kolloiden Zustand entsteht. Aus diesem kolloiden Ferrozyanid bildet sich dann die Membran. Oder der kolloide Zustand wird sogleich ohne Membranbildung zum Grobdispersen überschritten. Die Membran altert mehr oder weniger schnell und geht dann ebenfalls in den grobdispersen Zustand über. Vor der Bildung der Membran muß also zunächst kolloides Kupferferrozyankalium vorhanden sein, aus welchem sich die Membran bilden kann.

[16]) Freise, V., Z. Elektrochem. 55, 561 (1951).

Sollte das auch für andere Vorgänge dieser Art — etwa für die Bildung der Silikatmembranen — bestätigt werden, was wahrscheinlich ist, dann würden sich Membranen nur aus einem Kolloid bilden können — zumindest über eine kolloide Zwischenstufe oder Vorstufe hinweg. Diese Vorstufe ist bei unseren Versuchen in den Solen mit anisometrischen Teilchen schon vorhanden.

Um das Verhalten der anisotropen Kolloide gegenüber Ionen mathematisch zu formulieren, müßten die Hauptfaktoren bekannt sein. Jede Beziehung der Richtwirkung zu den einzelnen Größen wie Ionenbeweglichkeit, Diffusionsgeschwindigkeit, Adsorbierbarkeit und Austausch oder Radius der hydratisierten Ionen, führt zu keinem anderen Ergebnis als die Verwendung der Goldschmidtschen Ionenradien. Für die ungestörte Diffusion ist ohne Berücksichtigung der Adsorption und Membranbildung eine Berechnung der zeitlich-räumlichen Ausbreitung des Elektrolyten schwierig, weil bei unserer bisherigen Versuchsanordnung nicht nur der Diffusionsquerschnitt q ständig wächst, sondern auch die Ausgangskonzentration c laufend abnimmt*).

Um eine Vorstellung über die zeitliche Abhängigkeit der Reihenfolge Ausrichtung — Austausch — Membranbildung zu gewinnen, seien die Wirkungen gegen die Zeit aufgetragen. Im Sol kann sich der zeitliche Verlauf der Kurven nach Art und Konzentration der Ionen und der Sole ändern, so daß die Lagen der Schnittpunkte sich verschieben.

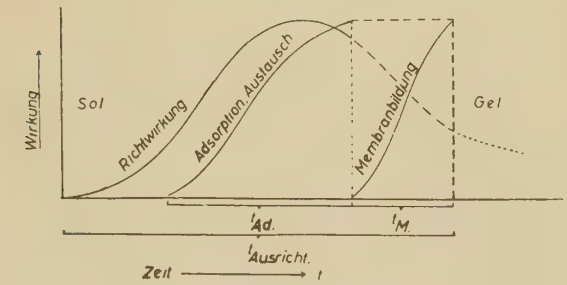


Abb. 8 Zeitlicher Verlauf der drei Vorgänge (schematisch)

Ein Nacheinander dreier Vorgänge bestimmt den Grad der Ausrichtung.

Links ist das Sol und rechts das Gel. Der Ionenstrom diffundiert in das Sol hinein und bewirkt zuerst die Ausrichtung der Teilchen. Danach erfolgt eine Adsorption und ein Austausch der Ionen am Kolloid und schließlich die Bildung der Membran oder des Gels. Je nach den Bedingungen, der Konzentration und Art der Ionen und des Kolloids können die Schnittpunkte der Kurven an verschiedenen Stellen liegen und Gele mit mehr amorphen oder mehr kristallinen Eigenschaften gebildet werden.

Abschließend kann gesagt werden, daß die ionotrope Ausrichtung Δ auch von der Konzentration des Elektrolyten abhängt. Allgemein ist damit Δ eine Funktion folgender Größen:

$$\Delta = f(r_G,\ r_N,\ z,\ c_S,\ c_E,\ \delta,\ \eta,\ T,\ \ldots\ldots)$$

r_G und r_N = Radien des Gegenions und des Nebenions,
z = Wertigkeit der Ionen,
c_S = Solkonzentration,
c_E = Elektrolytkonzentration,
δ = Anisotropiefaktor der Mizellen,
η = Viskosität,
T = Temperatur.

IV. Thixotropie und Ionotropie

Fügt man steigende Elektrolytmengen zu einem Sol, so nimmt die Dicke der Doppelschicht und damit die Hydratation der Teilchen ab. Mit abnehmender Stabilität des Sols erfolgt eine Abnahme der Richtwirkung durch Ionen. Versuche an einem 0,6 %igen V_2O_5(Li)-Sol, das mit steigenden Mengen LiCl versetzt wurde, zeigten ein Abnehmen der ionotropen Wirkung von KCl.

In der Abb. 9 ist auf der Abszisse der Gehalt des Sols an vorher hinzugefügtem LiCl in Mol pro Liter aufgetragen. Die Ordinate zeigt den Grad der Ausrichtung der Fäden, gemessen an der Stärke der Doppelbrechung. Den Grad der Ausrichtung der Fäden oder Plättchen kann man also dadurch ändern, daß man zuvor zum Sol Elektrolyt hinzufügt. Je mehr an Elektrolyt hinzugegeben wird, um so weniger geordnet sind dann die Kolloidteilchen. Das gebildete Gel wird amorpher. Auf diese Weise hat man es in der Hand, mehr kristalline oder mehr amorphe Gele darzustellen.

Gleichzeitig beobachtet man bei nicht zu verdünnten anisodimensionalen Kolloiden, die mit einer zur Koagulation nicht ausreichenden Menge Elektrolyt versetzt werden, die Thixotropie als reversible, isotherme Gel-Sol-Umwandlung. Durch Elektrolytzusatz nimmt die gegenseitige Beeinflussung zu. Durch Aneinanderlagern der

*) In weiteren Versuchen wurde erreicht, q und c konstant zu halten.

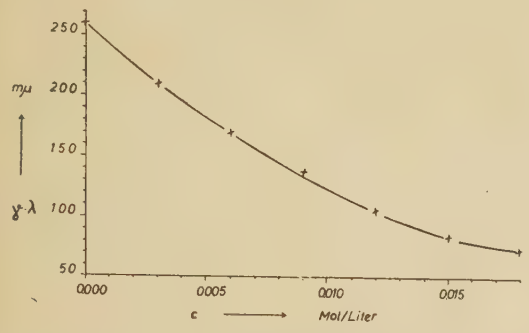


Abb. 9 Abnehmende Kristallinität der Gele bei steigendem Gehalt an Elektrolyt im Sol

Ordinate: Ionotrope Doppelbrechung $\gamma\lambda$ in mμ
Abszisse: Elektrolytkonzentration im Sol
(V_2O_5) Li-Sol 0,6%ig und LiCl

Fäden tritt eine gebietsweise Orientierung ein. Die Teilchen werden starrer und unbeweglicher. Aus dem Sol wird langsam ein Gel. Die Umwandlungszeit läßt sich von Stunden durch weiteren Elektrolytzusatz auf wenige Sekunden herabsetzen. Mechanische Einwirkung verflüssigt das Gel reversibel zum Sol, welches nach kurzer Zeit erneut erstarrt. Der höhere Orientierungsgrad anisotroper Kolloidteilchen ist an elektronenmikroskopischen Aufnahmen im thixotropen Sol deutlich zu erkennen. Während im Sol ein geringer Grad der Ordnung herrscht, finden wie im thixotropen Gel eine Streckung und durch Parallellagerung eine gebietsweise Orientierung der Fäden.

Bisher war es nicht möglich, elektronenmikroskopische Aufnahmen eines ionotropen Gels zu erhalten, doch sprechen die beobachteten Erscheinungen und Röntgenaufnahmen dafür, daß der Ordnungsgrad

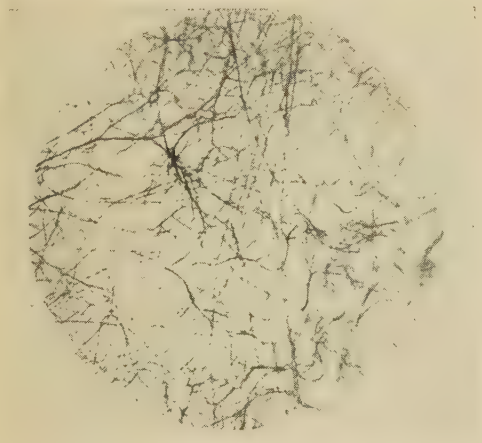


Abb. 10 Normales Sol V_2O_5-Sol 10000fach

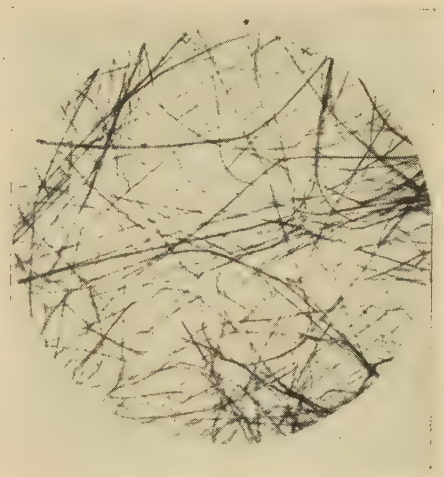


Abb. 11 Thixotropes Sol
Streckung und gebietsweise Parallellagerung der Fäden
V_2O_5-Sol 10000fach

weiter zunimmt. Im Sol sind die Fäden relativ wenig geordnet, dagegen finden wir beim thixotropen Gel bereits eine Streckung und gebietsweise Ausrichtung. Diese Ausrichtung durch partielle Dehydratation führt zu einer Vernetzung der Fäden, die den Übergang vom Sol zum Gel bedingt. In ionotropen Gelen werden durch den Ionenstrom bestimmte Richtungen bevorzugt, wodurch der Ordnungsgrad der Teilchen weiter ansteigt. Das abgebildete Schema veranschaulicht den zunehmenden Grad der Ordnung vom Sol über das thixotrope Gel zum ionotropen Gel.

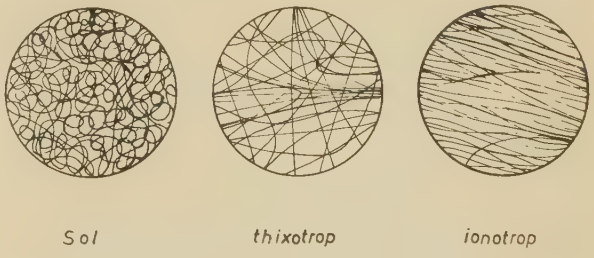


Abb. 12 Zunehmender Ordnungsgrad

Die elektronenmikroskopischen Aufnahmen, welche Herr cand. chem. Jutzi ausführte, verdanken wir Herrn Prof. Dr. H. Gessner von der ETH Zürich, MPA.

Der Forschungsgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft und dem Fonds zur Förderung der Chemie danken wir für ihre Unterstützung, welche die Durchführung der Arbeit ermöglichte.

Zusammenfassung

1. An chemischen Betrachtungen und elektronenmikroskopischen Aufnahmen wird die Struktur der verwendeten anisometrischen Kolloide erläutert.

2. Aus Lithiumvanadat wird ein V_2O_5-Sol dargestellt, welches keine Taktophase bildet und nur langsam altert.

3. Die ausrichtende Wirkung von Ionen auf anisometrische Kolloide hängt auch von der Elektrolytkonzentration ab.

4. Bei 0,3-molaren Elektrolytlösungen steigt die Richtwirkung vom Li < Na < K, während sich Rb und Cs abweichend verhalten. Sie steigt bei den zweiwertigen Gegenionen vom Be < Mg < Ca < Sr zum Ba. Mehrwertige Ionen ergeben durch partielle Hydrolyse und Aggregation Schwierigkeiten.

5. Die Bildung der ionotropen Gele geschieht in der zeitlichen Folge von Diffusion und Ausrichtung — Ionenaustausch — Gelbildung. Der Ionenaustausch vor der Gelbildung und Flockung wird am $(V_2O_5)NH_4$-Sol mit LiCl und $AlCl_3$ bewiesen.

6. Der Ordnungsgrad der Teilchen nimmt zu vom Sol über das thixotrope Gel zum ionotropen Gel.

7. Durch vorher zum Sol hinzugefügten Elektrolyt kann man mehr amorphe und mehr kristalline Gele in allen Abstufungen darstellen.

Über die ebene Diffusionsströmung aus einem Kanal und ihre Berechnung durch die Methode der Strömungsteiler

Von A. Dobrowsky, Technische Hochschule Wien

Mit 8 Abbildungen

(Eingegangen am 22. Februar 1952)

Vor kurzem habe ich eine neue Art der Berechnung von Diffusionsproblemen beschrieben[1]), die nur algebraische Mittel benützt und die am besten als „Methode der Strömungsteiler" charakterisiert wird. Im folgenden soll diese Methode auf den bisher nicht berechenbaren Fall angewendet werden: Wie verläuft die Diffusion aus einem Spalt in eine unendliche Ebene?

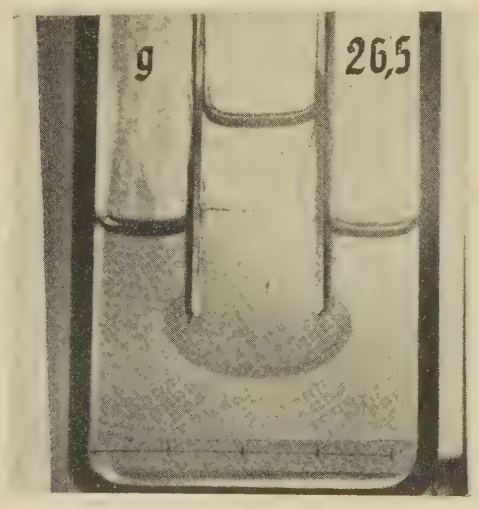


Abb. 1 Versuchsanordnung

Die experimentelle Anordnung erkennt man aus Abb. 1. In der Küvette sind zwei Glasstreifen eingekittet. Die Füllung besteht aus einer schwach zitronensauren Gelatine, die mit Lackmus angefärbt ist. Nach dem Erstarren der Gelatine wird in den Kanal Natriumhydroxydlösung eingefüllt.

Die Diffusionsströmung vollzieht sich nach Abb. 2. Die Stromlinien ψ stehen senkrecht auf den Niveaulinien φ. Die Stromlinien können formal als inpermeable Wände aufgefaßt werden. Stromlinien und Niveaulinien bilden orthogonale Scharen.

Um den Diffusionsablauf im ganzen Feld kennenzulernen, genügt die Untersuchung eines Stromfadens; wir wählen der Bequemlichkeit halber den durch die x-Achse begrenzten, Abb. 3. Da die Niveaulinien Orte gleicher Konzentration verbinden, kann vom Stromfaden auf das ganze Feld geschlossen werden. Der in der Gelatine verlaufende Stromfaden grenzt an das Reservoir der Natronlauge von konstant gehaltener Konzentration.

Diesen Stromfaden denken wir uns in gleich lange Abschnitte geteilt, deren Begrenzungslinien mit zunehmendem x wachsen. Wählen wir den Stromfaden unendlich dünn, so können wir die Begrenzungslinien φ = konst. durch die Ordinaten dy ersetzen.

Die im Abschnitt befindliche Masse diffundiert zentral und peripher nach den Strömungsteilern

$$z = \frac{dy_1}{dy_1 + dy_2} \text{ und } p = \frac{dy_2}{dy_1 + dy_2},$$

damit verhalten sich die Strömungsteiler wie die Längen der Begrenzungslinien des Abschnitts.

[1]) Dobrowsky, A., Kolloid-Z. **126**, 1 (1952).

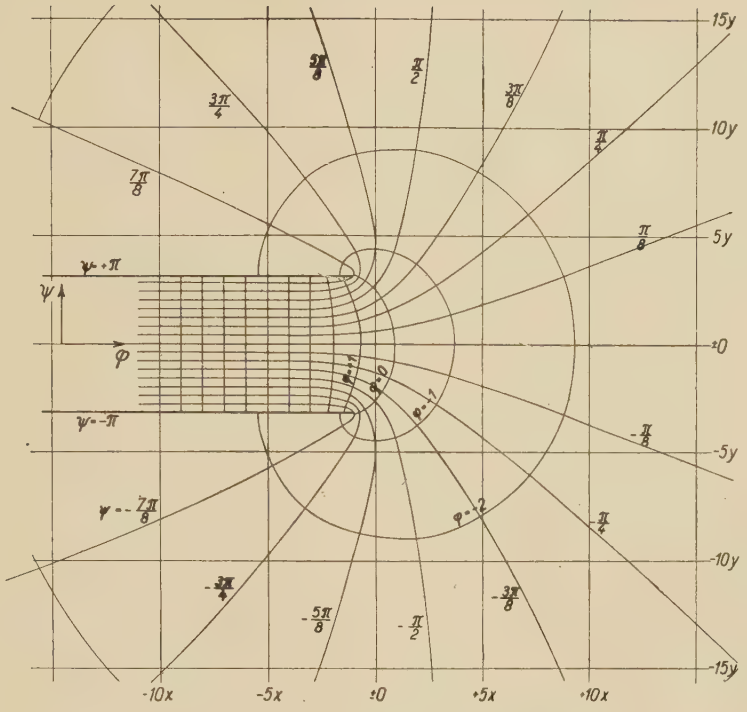


Abb. 2 Strom- und Niveaulinien

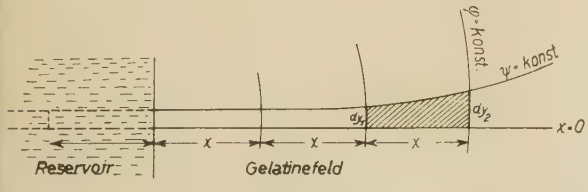


Abb. 3 Stromfaden

Wir wählen die Zeiteinheit so, daß die mittlere Weglänge eines diffundierenden Teilchens der Abschnittslänge gleich wird. Während der Zeiteinheit verläßt dann jedes Teilchen den Abschnitt, so daß der gesamte Inhalt des Abschnitts nach Maßgabe der jeweiligen Strömungsteiler in die Nachbarabschnitte diffundiert.

Der Diffusionsablauf ist auch von dem Konzentrationsverhältnis zwischen Reservoir und Feld abhängig, wenn diese Stoffe enthalten, die chemisch reagieren. In Abb. 1 diffundiert eine 0,200 n NaOH in eine 0,002 n zitronensaure Gelatine. Die eindringenden NaOH-Moleküle werden zunächst von der Zitronensäure gebunden und erst der Überschuß bewirkt ein Vorrücken der Farbgrenze.

Anfangs ist die Säurekonzentration im ganzen Gelatinefeld konstant, so daß die Säuremenge eines Abschnitts durch den Flächeninhalt gegeben ist.

Die molaren Konzentrationen im Reservoir und Feld verhalten sich, wie bemerkt, wie 100:1. Um die Rechnung nicht durch Dezimalen zu beschweren, setzen wir die Molmenge in einem durch Verlängerung des Stromfadens gedachten Abschnitt des Reservoirs willkürlich gleich 10 000 und demgemäß die Zahl der Säuremole in einem weit im Kanal liegenden und noch nicht aufgeweitetem Abschnitt gleich 100. Reicht ein Strömungsteiler in einen von der Diffusion noch nicht erfaßten Abschnitt, so werden die ersten 100 NaOH-Einheiten von der Säure gebunden.

Mit zunehmendem x werden die Abschnitte des Stromfadens größer und dementsprechend steigt auch der Säuregehalt und damit die Zahl der zur Neutralisation notwendigen NaOH Einheiten.

Die Flächengröße der Abschnitte im Stromfaden der Abb. 3 ist durch das arithmetische Mittel der beiden Begrenzungslinien gegeben:

$$dF = \left(\frac{dy_1 + dy_2}{2}\right) x$$

Die momentane Konzentration im Diffusionsfeld findet man, indem man die im Abschnitt befindlichen Einheiten durch die Fläche des Abschnitts dividiert und nach dem gewählten Verhältnis 10 000 Einheiten

= 0,200 n umrechnet. Als Flächeneinheit gilt ein weit im Kanal liegender, noch nicht aufgeweiteter Abschnitt.

Die Berechnung der Diffusion erfolgt in zwei Stufen, in der ersten werden die Formen der Strom- und Niveaulinien durch konforme Abbildung festgelegt, in der zweiten der zeitliche Ablauf der Diffusion durch die Methode der Strömungsteiler.

1. *Die Berechnung der Strom- und Niveaulinien*

gelang H. v. Helmholtz[2]) auf eine merkwürdige, seither nicht wieder angewandte Art. Gegenwärtig werden Strömungsprobleme durch konforme Abbildung[3]) gelöst. Da diese Methode Chemikern vielleicht weniger geläufig ist, möge eine bis in die Anfangsgründe reichende, anschauliche Darstellung folgen.

a) Allgemeines über Strom- und Niveaulinien

Die Stromlinien ψ und Niveaulinien φ stehen definitionsgemäß senkrecht aufeinander. Für diesen Fall müssen die Cauchy-Riemannschen Bedingungen

$$\frac{\partial \varphi}{\partial x} = \frac{\partial \psi}{\partial y} \quad \text{und} \quad \frac{\partial \varphi}{\partial y} = -\frac{\partial \psi}{\partial x}$$

erfüllt sein, die man aus Abb. 4 ablesen kann. Differenzierung links nach x, rechts nach y gibt

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} = \frac{\partial^2 \psi}{\partial x \partial y} \quad \text{und} \quad \frac{\partial^2 \varphi}{\partial y^2} = -\frac{\partial^2 \psi}{\partial x \partial y}$$

somit

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial y^2} = 0$$

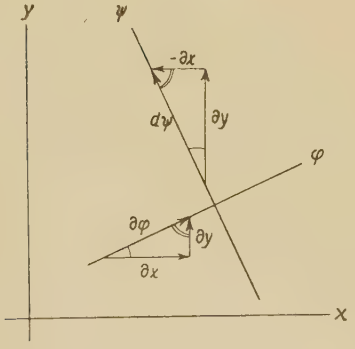


Abb. 4 Zur Cauchy-Riemannschen Gleichung

[2]) Helmholtz, H. v., Ostwalds Klassiker der exakten Naturwissenschaften Band 79 (Leipzig 1868).

[3]) z. B. E. Weber: Feldausbildung an Kanten, in Rothe, Ollendorf, Pohlhausen: Funktionentheorie und ihre Anwendung in der Technik (Berlin 1931).

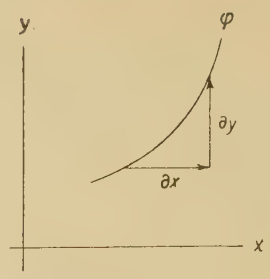


Abb. 5 $\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2}$ ist ein Maß der Krümmung der Kurve φ = konst., die Steigung wird mit zunehmendem x steiler (positiv), $\frac{\partial^2 \varphi}{\partial y^2}$ mit zunehmendem y flacher (negativ)

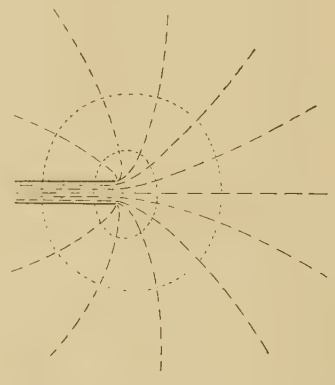


Abb. 6 In großer Entfernung vom Kanal wird die Diffusion nahezu axialsymmetrisch

Die geometrische Bedeutung dieser Laplaceschen Gleichung wird aus Abb. 5 plausibel.

Weit innerhalb des Kanals ist die Strömung linear, Abb. 6, so daß Strom- und Niveaulinien Gerade werden, weit außerhalb werden die Niveaulinien nahezu Kreise und die Stromlinien nahezu Radien, als ob die Kanalmündung ein Quellpunkt wäre.

b) Konforme Abbildung

Die Funktion $y = f(x)$ kann man sich durch einen Linienzug in der x-, y-Ebene veranschaulichen. Ist z eine komplexe Zahl, $z = x + iy$ mit dem reellen Anteil x und dem imaginären Anteil y, so bedarf schon diese Zahl allein zu ihrer Darstellung der ganzen z-Ebene mit den Koordinaten x und y. Die Zahl z wird entweder kartesisch durch $x + iy$ oder trigonometrisch durch $z = \varrho (\cos \alpha + i \sin \alpha)$ dargestellt, ϱ ist der Betrag der komplexen Zahl z, α ihr Winkel oder Arcus, $\cos \alpha + i \sin \alpha$ nennt man den Richtungsfaktor.

Euler entdeckte bei seinen Untersuchungen über die Reihenentwicklung von Exponentialfunktionen den Zusammenhang

$$e^{ia} = \cos\alpha + i\sin\alpha$$

Zur Darstellung der Funktion $z = f(w)$ braucht man zwei Ebenen, wobei jeder Punkt $\varphi + i\psi$ der w-Ebene in einen durch die vorgeschriebene Funktion bestimmten Punkt $x + iy$ der z-Ebene abgebildet wird.

Betrachten wir die Funktion

$$z = e^w$$

oder ausführlicher geschrieben

$$x + iy = e^{\varphi + i\psi} = e^{\varphi} \cdot e^{i\psi} = e^{\varphi}(\cos\psi + i\sin\psi)$$

Wenn der Bildpunkt ψ in der w-Ebene das Intervall von π bis $-\pi$ durchläuft, bestreichen die Radien der Länge e^{φ} die gesamte z-Ebene (Abb. 7). Die Funktion e^w ist daher fähig, die Strom- und Niveaulinien des von der Mündung weit entfernten Gebietes abzubilden.

Hingegen ist die Strömung weit innerhalb des Kanals linear, sie kann durch die Abbildung $z = \pm w$ wiedergegeben werden. $+w$ gibt die Identität, $-w$ die spiegelbildlich verkehrte Abbildung, auf jeden Fall sind φ, ψ und x, y Gerade.

Es lag nun nahe, die aus beiden Funktionen zusammengesetzte Abbildung

$$z = -w + e^w$$

zu untersuchen. Durch sie wird das Strömungsfeld tatsächlich richtig wiedergegeben. Ausführlicher geschrieben lautet die Funktion

$$z = -x - y + e^{\varphi}(\cos\psi - i\sin\psi)$$

Der reelle Anteil ist

$$x = -\varphi + e^{-\varphi}\cos\psi$$

der imaginäre ist

$$y = -\psi - e^{-\varphi}\sin\psi$$

Mit diesen Gleichungen wurde Abb. 2 berechnet. Man überzeugt sich leicht, daß diese Gleichungen den Cauchy-Riemannschen Bedingungen genügen.

Die von φ- und ψ-Kurven eingeschlossene Fläche ist in der z-Ebene in xy-Einheiten gleich

$$F = \int_{\varphi_1}^{\varphi_2}\int_{\psi_1}^{\psi_2} \left|\begin{matrix} \frac{\partial x}{\partial\varphi}, & \frac{\partial y}{\partial\varphi} \\ \frac{\partial x}{\partial\psi}, & \frac{\partial y}{\partial\psi} \end{matrix}\right| d\varphi \cdot d\psi = -\varphi\psi + 2e^{-\varphi}\sin\psi + \frac{1}{2}\psi, e^{-2\varphi}$$

Die konforme Abbildung ist ebenen Strömungsproblemen deswegen angepaßt, weil ein hinreichend kleiner rechtwinkliger Bereich aus der w-Ebene winkeltreu (konform) in die z-Ebene abgebildet wird, so daß man zu orthogonalen Scharen von Strom- und Niveaulinien kommt.

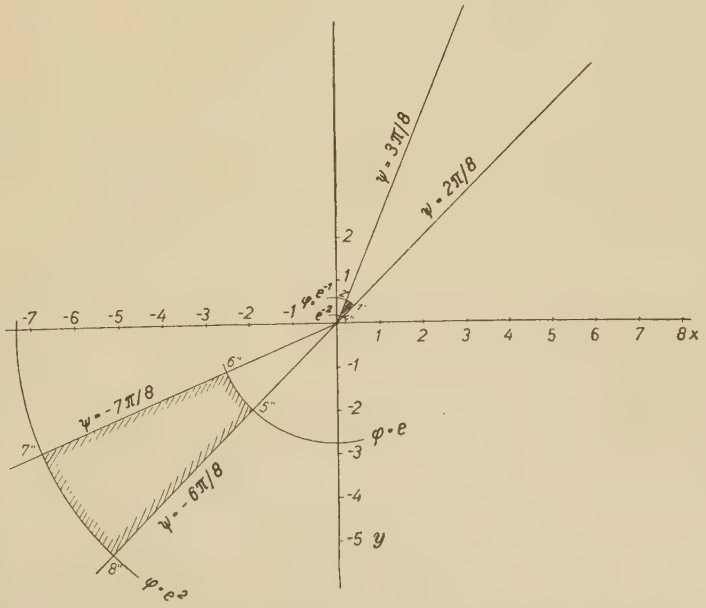


Abb. 7 Konforme Abbildung $z = e^{-w}$

2. *Berechnung des Diffusionsablaufs*

Ein Stromfaden wird durch zwei Stromlinien begrenzt. Ist der zeitliche Ablauf in einem Stromfaden bekannt, so ist damit der Diffusionsvorgang in der ganzen Ebene bestimmt, weil jede Niveaulinien den Stromfaden einmal durchsetzt.

Wir wollen den Stromfaden in Abschnitte der Länge x/2 zerlegen. Der Diffusionsvorgang soll dann von Abschnitt zu Abschnitt nach der Methode der Strömungsteiler berechnet werden.

a) Berechnung des Stromfadens

Wir wählen den Stromfaden, dessen eine Stromlinie die x-Achse ist, denn für sie wird $y = 0$ und $\psi = 0$, was die Berechnung erleichtert. Die für die Stromlinien geltende Gleichung $x = -\varphi + e^{-\varphi} \cdot \cos \psi$ geht für $\psi = 0$ in $x = -\varphi + e^{-\varphi}$ über. Die Lösungen dieser transzendenten Gleichung[4]) gehen aus Tab. 1 hervor.

Tabelle 1

x	φ	dy	z	F
— 7	7,0009	1,0009		
	0,4998	1,0012		
— 6,5	6,5015	1,0015	0,4997	1,0020
— 6	6,0025	1,0025	0,4996	1,0032
— 5,5	5,5040	1,0040	0,4993	1,0053
— 5	5,0067	1,0067	0,4989	1,0089
— 4,5	4,5111	1,0111	0,4983	1,0145
— 4	4,0180	1,0180	0,4938	1,0238
— 3,5	3,5295	1,0295	0,4957	1,0385
— 3	3,0475	1,0475	0,4933	1,0618
— 2,5	2,5760	1,0760	0,4899	1,0981
— 2	2,1202	1,1202	0,4859	1,1526
— 1,5	1,6850	1,1850	0,4810	1,2318
— 1	1,1285	1,2785	0,4769	1,3415
— 0,5	0,9045	1,4045	0,4726	1,4858
0,0	0,5671	1,5671	0,4702	1,6660
0,5	0,2660	1,7660	0,4689	1,8880
1	0,0000	2,0000	0,4689	2,1325
1,5	— 0,2350	2,2650	0,4697	2,4110
2	— 0,4429	2,5571	0,4709	2,7150
2,5	— 0,6270	2,8730	0,4724	3,0405
3	— 0,7920	3,2080	0,4739	3,3845
3,5	— 0,9390	3,5610		
	0,4756	3,7436		
4	— 1,0738	3,9262		

Mit den so erhaltenen φ-Werten kann man die Länge der einzelnen Begrenzungslinien dy für beliebiges x berechnen. Für die Niveaulinien gilt $y = -\psi - e^{-\varphi} \cdot \sin \psi$. Für kleines y wird $\sin \psi = \psi$ und wegen $e^{-\varphi} = x + \varphi$ wird für die obere Stromlinie (Abb. 3) ($d\psi > 0$) des unendlich schmalen Stromfadens $dy = -(1 + x + \varphi)\, d\psi$.

[4]) Die Lösungen werden durch Probieren gefunden, das durch die „Fünfstelligen Tafeln der Kreis- und Hyperbelfunktionen sowie der Funktionen e^x und e^{-x}“ von Keiichi Hayashi, (Berlin 1941), sehr erleichtert wird.

Da es im Folgenden nur auf das Längenverhältnis der Begrenzungslinien der Abschnitte ankommt, lassen wir den für jede Stromlinie konstanten Faktor $d\psi$ weg. Weit im Kanal, also bei hohem negativen x, wird $dy/d\psi = 1$ und damit der tabellierte dy-Wert 1.

Das Verhältnis der Längen der Begrenzungslinien, deren Summe auf 1 normiert ist, gibt die Strömungsteiler. In der Tabelle ist nur der zentrale Strömungsteiler angeführt, der, wie später gezeigt wird, zur numerischen Berechnung genügt. So diffundiert z. B. der im Abschnitt zwischen $x = 2{,}0$ und 2,5 enthaltene Stoff während der Zeiteinheit zu 47,09 % über die Begrenzungslinie $x = 2{,}0$ und demgemäß zu 52,91 % über die bei $x = 2{,}5$ hinweg.

Wie aus der Tabelle ersichtlich, durchlaufen die Strömungsteiler einen extremen Wert. Die Änderung der relativen Zunahme dy/y erreicht, wie man leicht nachweist, bei $\varphi = 0$ oder $x = 1$ ein Maximum.

Die Abschnittsfläche F ist in der Tab. 1 rechts angegeben.

Zur Berechnung muß zunächst die Lage der Grenzfläche Natronlauge/Gelatine festgelegt werden. Da die Kanalbreite definitionsgemäß $2\pi = 6{,}28$ y ist (Abb. 2), so findet man durch Messung, daß die Phasengrenzfläche in dem in Tab. 2 berechneten Fall bei $x = -6{,}5$ liegt.

So weit im Kanal sind die Abschnitte noch wenig aufgeweitet, immerhin beträgt der Flächeninhalt des Abschnitts von $x = -6{,}5$ bis $-6{,}0$ schon 1,0020 gegen 1 in noch weiterer Entfernung.

Wie schon eingangs erwähnt wurde, setzen wir die durch öfteres Wechseln auf 0,200 n konstant gehaltene Natronlaugekonzentration im Reservoir gleich 10 000 Einheiten (NaE), womit die Konzentration der 0,002 n Zitronensäure gleich 100 Zitronensäureinheiten (ZE) wird.

In Tab. 2 sind in den einzelnen Abschnitten nur die zentralen Strömungsteiler z angeschrieben, die zur Berechnung hinreichen. In der nächsten Zeile sind die ZE angegeben, die mit der Flächenvergrößerung der Abschnitte zunehmen.

Das Reservoir hält den angrenzenden Abschnitt durch Konvektion auf der vollen Konzentration des Reservoirs. Gleich zu Beginn kommen 10 020 NaE aus dem Reservoir, die die 100 ZE neutralisieren, so daß nur 9 920 NaE übrigbleiben, die aber durch Konvektion sofort wieder auf 10 020 NaE ergänzt werden. Davon gehen mit

Tabelle 2

Zeit t	Neutralisierte ZE	Eingewanderte NaE	Abschnitt x = −6½ / Zentraler Strömungsteiler z	−6₂	−5½	−5	−4½	−4	−3½	−3	−2½	−2	−1½	−1	−½	±0	+½	1	1½	2	2½	3	3½	4
			4 997	4996	4993	4989	4983	4938	4957	4933	4899	4859	4810	4769	4726	4702	4689	4689	4697	4709	4724	4739	4756	
			ZE=100	100	101	101	102	102	103	105	110	115	123	134	148	167	187	213	241	272	304	338	374	
0		10 020	10 020																					
	100		− 100																					
			9 920																					
		100	100																					
1	100	10 120	10 020																					
		− 5007																						
		5 113		5013																				
	100	10 020	10 020	- 100																				
2	200	15 133	10 020	4913																				
.																								
.																								
.																								
9	770	28 582	10 020	7282	4992	2902	1651	690	275															
		− 5 007																						
		23 575	3 638	5013	3644	2500	1455	829	350	139														
	44	6 382	6 382	2492	1447	822	340	136		- 44														
10	814	29 957	10 020	7505	5091	3322	1795	965	350	95														
.																								
.																								
.																								
.																								
58	2 832	66 962	10 020	8929	7853	6828	5841	4980	4177	3459	2809	2283	1817	1456	1131	882	655	470	306	156	78			
		− 5 007																						
		61 955	4 460	5013	4469	3932	3422	2931	2521	2107	1753	1433	1174	944	762	597	468	348	250	163	83	42		
	42	5 560	5 560	3921	3406	2910	2459	2070	1706	1376	1109	873	694	534	414	307	220	143	73	36		−42		
59	2 874	67 515	10 020	8934	7875	6842	5881	5001	4227	3483	2862	2306	1868	1478	1176	904	688	491	323	199	83	0		

In der Tabelle sind die Berechnungen für die Zeiten t = 0 − 2,9−10 und 58−59 wiedergegeben. Die Subtrahenden sind die zur Neutralisation der Zitronensäureeinheiten (ZE) notwendigen Natriumhydroxydeinheiten (NaE.)

dem Strömungsteiler z = 4997, 49,97 % = 5007 NaE in das Reservoir zurück, 50,03 % = 5013 NaE diffundieren in den Abschnitt x = −6,0 bis −5,5.

In der zweiten Spalte ist die bis dahin neutralisierte ZE Menge angeschrieben in der dritten die Summe der in das Gelatinefeld eingewanderten NaE, die sich aus den Abschnitten und der neutralisierten ZE zusammensetzt.

Zur numerischen Berechnung ist jede Rechenmaschine mit Rückübertragung geeignet. Bei vierstelliger Rechnung kommen die NaE eines Abschnitts in Position 4—1 des Einstellwerks, der zentrale Strömungsteiler z wird in Position 4—1 des Umdrehungszählwerks eingekurbelt. Schlitten auf Position 5, Produkt zu NaE aus Position 8—5 des Resultatwerks abschreiben. Eine negative Drehung, Löschen des Einstellwerks, Rückübertragung, eine negative Drehung, Produkt p · NaE aus Position 8—5 des Resultatwerks abschreiben.

Bei Verdopplung der Abschnittslänge würde sich die Rechenarbeit auf $^1/_4$ vermindern.

Mit der Berechnung stimmt es überein, daß

x = − 2,5 nach 5,3 Stunden oder t = 10 erreicht wird (h/t = 0,53),

x = − 1,0 nach 11 Stunden oder t = 20 erreicht wird (h/t = 0,55),

x = + 3,0 nach 31 Stunden oder t = 58 erreicht wird (h/t = 0,54).

Abb. 8 zeigt ein Experiment zur Verfolgung der Wärmeausbreitung. Eine Heizplatte von 300 Watt mit Vorschaltwiderstand erwärmt den Kanal, der vom Feld durch einen Schlitz getrennt ist. Das 4 mm starke Aluminiumblech ist mit Thermocolorfarbe bestrichen. Man sieht deutlich den Farbumschlag, der sich den Niveaulinien sehr genau anpaßt.

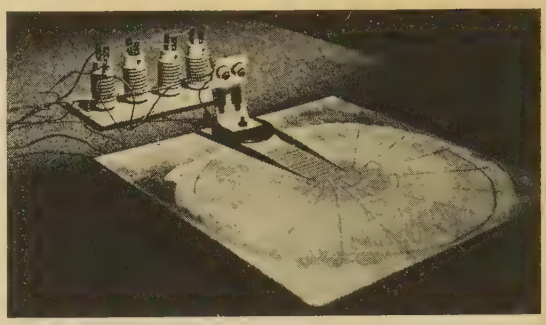


Abb. 8 Wärmeleitung, mit Thermokolorfarbe sichtbar gemacht

Zusammenfassung:

Die in Kolloid-Z. 126. 1 (1952) zur algebraischen Berechnung der axialsymmetrischen Diffusion beschriebene „Methode der Strömungsteiler" wird auf das vorliegende, ebenfalls zweidimensionale Problem angewendet.

Strom- und Niveaulinien werden durch konforme Abbildung berechnet. Ein dünner Stromfaden wird in gleichlange Abschnitte zerlegt. Die begrenzenden Stromlinien sind formal inpermeabel. Die in den Abschnitten vorhandenen Massen diffundieren in die Nachbarabschnitte gemäß dem Längenverhältnis der begrenzenden Niveaulinien (zentraler und peripherer Strömungsteiler). Die Berechnung geschieht durch Maschinenrechnen. Aus dem Verhältnis von Masse zur Abschnittsfläche folgt die Konzentration. Da die Niveaulinien Punkte gleicher Konzentration verbinden, kann man aus dem Stromfaden auf das Feld schließen.

Die Zeiteinheit ergibt sich durch Gleichsetzen der mittleren Verschiebung mit der Abschnittslänge.

Bei linearer Diffusion werden die beiden Strömungsteiler $\frac{1}{2}$, die Berechnung erfolgt dann nach dem Schema des Pascal'schen Dreiecks, wie ich in Kolloid-Z. **110**, 34 (1945) ausgeführt habe. Das Analogon zu diesem Versuch der ständigen Wärmezufuhr wäre die Diffusion eines Stoffes, der sich im Kanal durch Elektrolyse fortlaufend abscheidet. Für die Darstellung der Form der Wärmeausbreitung durch Niveaulinien ist dieser Umstand aber belanglos.

Aus dem Spülungslaboratorium der Gewerkschaft Elwerath, Erdölwerke Hannover

Zur Filtration von Tonsuspensionen

Von W. v. Engelhardt und E. Schindewolf

Mit 8 Abbildungen

(Eingegangen am 6. März 1952)

1. *Allgemeine Grundlagen*

Filtriert man eine Suspension von Ton in Wasser durch eine Schicht, die nur Wasser, aber keine Tonteilchen hindurchläßt, so bildet sich auf dieser Unterlage ein Filterkuchen, der mit der Zeit anwächst, so daß die Geschwindigkeit der Filtration abnimmt. Zu einem bestimmten Zeitpunkt sei die Filterkuchendicke l_t cm, die über den Filterkuchen wirkende Druckdifferenz betrage P at, die Filterfläche sei F cm², die Viskosität des Filtrats η cP und die bis zum betrachteten Zeitpunkt bereits gebildete Filtratmenge Q_t cm³. Für die augenblickliche Filtrationsgeschwindigkeit kann man dann schreiben:

$$\left(\frac{dQ}{dt}\right)_t = k \cdot \frac{P \cdot F}{\eta \cdot l_t}; \qquad [1]$$

Dieser Ansatz entspricht dem sogenannten Darcyschen Gesetz. Die Proportionalitätskonstante k wird die Permeabilität genannt. Man erhält k in Darcy, wenn man die Zeit in sec mißt (1 Darcy = 1,013 · 10⁸ cm², wenn der Druck in technischen Atmosphären gemessen wird).

Um die Gleichung [1] integrieren zu können und so einen Ausdruck für den gesamten Zeitverlauf der Filtration zu gewinnen, soll zunächst eine vereinfachte Modellvorstellung eingeführt werden, die durch zwei Annahmen charakterisiert ist: Es soll erstens vorausgesetzt sein, daß die Permeabilität des Filterkuchens sich mit der Zeit nicht ändert, so daß zu jedem Zeitpunkt und für jede Schicht des Filterkuchens dieselbe Permeabilität k gilt. Zweitens soll vorausgesetzt sein, daß jederzeit das Volumen des Filterkuchens in einem konstanten Verhältnis zu der Menge des Filtrats steht. Diese Voraussetzung ist wie folgt zu formulieren:

$$F \cdot l_t = b \cdot Q_t; \qquad [2]$$

Die Proportionalitätskonstante b soll das spez. Volumen des Filterkuchens heißen. Einsetzen von [2] in [1] und Integration ergibt für die Filtratmenge und die Filterkuchendicke in jedem Zeitpunkt die folgenden beiden Gleichungen:

$$Q_t = \sqrt{\frac{2PF^2}{\eta} \cdot \frac{k}{b} \cdot t}; \qquad [3]$$

$$l_t = \sqrt{\frac{2P}{\eta} \cdot k \cdot b \cdot t}; \qquad [4]$$

Der Filterkuchen besteht aus einem Gerüst von Tonteilchen, dessen Porenraum von Filtrat erfüllt ist. Als Porenraum des Filterkuchens soll das Volumen des Wassers angesehen werden, das bei Erhitzen auf 105° C aus dem Kuchen zu entfernen ist. Gemäß dieser Festsetzung ist also der Porenraum des Kuchens durch Ermittlung des Gewichtsverlustes nach Trocknen bei 105° zu bestimmen, falls das Filtrat keine oder zu vernachlässigende Mengen gelöster Stoffe enthält. Bedeutet V_K das Volumen des Filterkuchens und V_T das Volumen des im Kuchen enthaltenen, bei 105° C getrockneten Tons, so gilt für die Porosität des Filterkuchens:

$$\varepsilon = \frac{V_K - V_T}{V_K}; \qquad [5]$$

Zwischen dem spezifischen Volumen b des Filterkuchens, der Porosität ε desselben und der Tonkonzentration der filtrierten Suspension besteht eine Beziehung, derzufolge durch zwei dieser Größen jeweils die dritte bestimmt ist. Als Konzentration c einer Tonsuspension soll die Gewichtsmenge Ton in Gramm definiert sein, die in 1 g der Suspension enthalten ist. Unter „Ton" soll hier und im folgenden stets die bei 105° getrocknete Substanz verstanden werden. Ist γ_T das spez. Gewicht des bei 105° getrockneten Tons, so erhält man für die Porosität des aus 1 g Suspension gebildeten Filterkuchens, wenn x das Volumen des im Kuchen enthaltenen Filtrats bedeutet:

$$\varepsilon = \frac{x}{\frac{c}{\gamma_T} + x};$$

Andererseits gilt für b, wenn γ_F das spez. Gewicht des Filtrats ist:

$$b = \frac{\frac{c}{\gamma_T} + x}{\frac{1}{\gamma_F}(1-c) - x};$$

Vereinigung der beiden Gleichungen ergibt die folgende Beziehung zwischen b, ε und c:

$$b = \frac{1 + \frac{\varepsilon}{(1-\varepsilon)}}{\frac{\gamma_T}{\gamma_F}\left(\frac{1}{c} - 1\right) - \frac{\varepsilon}{(1-\varepsilon)}}; \qquad [6a]$$

$$\varepsilon = \frac{1 - c\left(1 + \frac{1}{b} \cdot \frac{\gamma_F}{\gamma_T}\right)}{1 - c\left(1 - \frac{\gamma_F}{\gamma_T}\right)} \qquad [6b]$$

Führt man das spez. Gewicht der Tonsuspension γ_s ($\mathfrak{S}$s) ein, so erhält man die folgende Beziehung, die zur Berechnung der Porosität des Filterkuchens besonders bequem ist:

$$\varepsilon = 1 - \frac{c \cdot \gamma_S}{\gamma_T}\left(1 + \frac{1}{b}\right); \qquad [6c]$$

Zufolge der Beziehung zwischen Porosität und spez. Volumen kann man die oben genannte zweite Bedingung des Filterkuchenmodells auch so formulieren, daß die Porosität des Filterkuchens sich während der Filtration nicht ändern soll.

2. *Versuchsanordnung und Meßmethode*

Das für die Filtrationsversuche verwendete einfache Gerät besteht aus einem druckfesten Messingzylinder von 13,2 cm Länge und 7,6 cm Durchmesser, der an seinem unteren Ende mittels Verschraubung und Gummidichtung von einer Siebplatte aus Messing verschlossen wird, die als Unterlage für 1—3 Papierfilter dient. Am oberen Ende ist die Zuleitung zu Druckluftleitung und Manometer angebracht. Das abgepreßte Filtrat wird in einem graduierten Glasgefäß aufgefangen und gemessen. Der Zylinder ist von einem Wassermantel umgeben, der von einem Thermostaten gespeist wird, so daß die Versuche bei ver-

schiedenen Temperaturen ausgeführt werden können. Die Filtration kann mit dieser Apparatur bei Überdrucken bis zu 60 at durchgeführt werden.

Um über den Mechanismus des Filtrationsprozesses und die Struktur des Filterkuchens etwas zu erfahren, sollten, wie aus den theoretischen Betrachtungen des vorigen Abschnittes hervorgeht, neben der Messung von Temperatur, Druck, Zeit und Filtratmenge für jeden Filtrationsversuch die folgenden Größen bestimmt werden:

l = Dicke des Filterkuchens,
b = spez. Volumen des Filterkuchens,
ε = Porosität des Filterkuchens.

Die Permeabilität des Kuchens kann dann nach den Gleichungen[1] oder [3] aus Filtrationsgeschwindigkeit oder gesamter Filtratmenge berechnet werden.

Eine direkte Messung der Dicke des Filterkuchens ist mit ausreichender Genauigkeit nicht durchführbar, da eine eindeutige Trennung von Filterkuchen und anhaftender Tonsuspension nicht möglich ist. Abspülen der Kuchenoberfläche — auch wenn es noch so vorsichtig durchgeführt wird — führt stets zu einer unkontrollierbaren Abtragung der obersten Schichten des Kuchens. Verzichtet man auf das Abspülen, so erhält man zu große Dicken, die ebenfalls schlecht reproduzierbar sind.

Der Grund für die Schwierigkeit, Suspension und Filterkuchen zu trennen, liegt darin, daß, wie im folgenden noch näher ausgeführt werden wird, die Konsistenz der einzelnen Schichten des Filterkuchens nach der Suspension zu abnimmt, so daß es wahrscheinlich keine ganz scharfe Grenze zwischen Suspension und Filterkuchen gibt. Eine solche kann erst durch eine Meßmethode definiert werden, die so beschaffen sein muß, daß sie mit hinreichender Genauigkeit und reproduzierbar auszuführen ist. Wir haben eine indirekte Methode angewendet, die auf folgendem Prinzip beruht: Während der Filtration befindet sich im Zylinder zuunterst der Filterkuchen und darüber die Tonsuspension in ihrem ursprünglichen Zustand. Mit der Zeit wächst das Volumen des Kuchens, während das der Suspension abnimmt. In dem Augenblick, in dem die eigentliche Filtration beendet ist, befindet sich im Zylinder nur noch Filterkuchen. Gelingt es, den Versuch in diesem Augenblick abzubrechen, so kann man das Gewicht von Filterkuchen und Filtrat bestimmen, in die die angewendete Menge Suspension zerlegt worden ist. Die Summe beider ergibt das Gewicht der Suspension. Kennt man deren spez. Gewicht, so erhält man das Volumen der Suspension. Dieses Volumen muß gleich der Summe der Volumina von Filtrat und Filterkuchen sein (wenn man in erster Annäherung von gewissen, sicherlich nicht großen Volumeffekten absieht, die etwa mit dem Filtrationsprozeß verknüpft sein mögen). Da das Volumen des Filtrats bekannt ist, so kann man auf diesem Wege das Volumen des Filterkuchens bestimmen. Division durch die bekannte Filterfläche ergibt dann die gesuchte Filterkuchendicke.

Es kommt also darauf an, die Filtration in dem Augenblick abzubrechen, in dem gerade die gesamte freie Suspension im Zylinder verbraucht ist. Dieser Augenblick ist durch eine genaue Beobachtung der Filtrationsgeschwindigkeit zu erfassen. Die theoretische Betrachtung zeigte, daß unter den einfachsten Voraussetzungen die Gesamtmenge Filtrat der Wurzel aus der Filtrationszeit proportional sein sollte (Gleichung [2]). Die Versuche, über die noch genauer berichtet werden wird, ergaben, daß dieses Gesetz für Tonsuspensionen für kurze Beobachtungszeiten in guter Annäherung gilt. Trägt man also die Filtratmenge gegen die Wurzel aus der Zeit auf, so erhält man kurz vor dem Ende der eigentlichen Filtration eine Gerade. Ist die Suspension im Zylinder verbraucht, so setzt sofort eine Verminderung der Geschwindigkeit ein, d. h. eine Abweichung von der Geraden. Beobachtet man die Filtratmenge in genügend kurzen Zeitabständen, so gelingt es auf diese Weise, den Versuch recht genau in dem Augenblick abzubrechen, in dem im Zylinder nur noch Filterkuchen vorhanden ist, den man dann herausnehmen und im verschlossenen Wägegläschen in nassem Zustand wägen kann. Eine Voraussetzung für das Gelingen dieser Messung besteht darin, daß die Siebplatte, auf der sich der Filterkuchen bildet, mit einer Libelle sehr genau horizontal ausgerichtet wird. Steht die Siebplatte schräg, so beginnt besonders bei den Versuchen bei hohem Druck an hochliegenden Teilen des Filterkuchens bereits Luft durchzutreten, während an tiefer liegenden Stellen noch Suspension filtriert wird. Wir haben daher den Filtrationsapparat auf eine Bodenplatte mit drei Schraubfüßen montiert, die eine genaue Justierung ermöglichen.

Die Berechnung der gesuchten Größen l, b und ε aus den während des Filtrationsversuches gemessenen Daten gestaltet sich dann folgendermaßen:

Folgende Größen sind bekannt, bzw. werden gemessen:

F = Filterfläche = 44,2 cm²,
γ_T = spez. Gewicht des bei 105° getrockneten Tons,
γ_S = spez. Gewicht der Tonsuspension,
γ_F = spez. Gewicht des Filtrates,
c = Konzentration der Suspension, in g Ton (bei 105° getrocknet) pro g Suspension,
Q = Filtratvolumen in cm³
G_K = Gewicht des zu Q gehörigen Filterkuchens in g.

Außerdem führen wir die folgenden Bezeichnungen ein:

V_S = Volumen der bei der Filtration verbrauchten Suspension in cm³,
V_T = Volumen des in V_S enthaltenen Tons,
V_K = Volumen des aus V_S gebildeten Filterkuchens.

Für die gesuchten Größen gilt definitionsgemäß:

$$l = \frac{V_K}{F};$$

$$b = \frac{V_K}{Q};$$

$$\varepsilon = \frac{V_K - V_T}{V_K};$$

Es kommt also darauf an, V_K und V_T durch die gemessenen Größen auszudrücken. Für das Kuchenvolumen gilt:

$$V_K = V_S - Q; \qquad [7]$$

Das Volumen der Suspension (V_S) ist gleich dem Gewicht der Suspension, dividiert durch ihr spez. Gewicht. Das Gewicht der Suspension ist aber gleich der Summe von Filtratgewicht und Kuchengewicht. Man erhält somit:

$$V_K = \frac{1}{\gamma_S}(Q\gamma_F + G_K) - F; \qquad [8]$$

Das Volumen des Tons im Filterkuchen (V_T) ist gleich dem Gewicht des in der Suspension enthaltenen Tons, dividiert durch das spez. Gewicht des Tons. Die Tonmenge in der Suspension erhält man aus der bekannten Konzentration c und aus dem durch Filtrat- und Kuchengewicht bekannten Menge der verbrauchten Suspension. So findet man:

$$V_T = \frac{c}{\mathfrak{S}_T}(Q\gamma_F + G_K) \qquad [9]$$

Durch Einsetzen der Ausdrücke [8] und [9] in die obigen Gleichungen erhält man:

$$l = \frac{1}{F}\left[\frac{1}{\gamma_S}(Q\gamma_F + G_K) - Q\right]; \qquad [10]$$

$$b = \frac{1}{\gamma_S}\left(\gamma_F + \frac{G_K}{Q}\right) - 1; \qquad [11]$$

$$\varepsilon = \frac{\frac{1}{\gamma_S}(Q\gamma_F + G_K) - Q - \frac{c}{\gamma_T}(Q\gamma_F + G_K)}{\frac{1}{\gamma_S}(Q\gamma_F + G_K) - Q}; \qquad [12]$$

Sämtliche im folgenden beschriebenen Versuche wurden auf diese Weise ausgewertet.

Alle Versuche wurden mit einem Unterkreideton aus der Ziegeleigrube Fleming in Altwarmbüchen bei Hannover durchgeführt, der zur Herstellung von Tonspülungen bei Erdöltiefbohrungen in Norddeutschland verwendet wird. Eine quantitative Mineralanalyse mit dem Zählrohrgerät von Philips (*1*) ergab für die Anteile unter 5 μ Durchmesser die folgende Zusammensetzung:

	Gew.-%
Illit	52
Kaolinit	21
Quarz	15
Montmorillonit	9
Calcit	2,5
	99,5

Dieser Ton wurde ausgewählt, da durch die Untersuchung Erkenntnisse über bohrtechnische wichtige Eigenschaften der Spülung gewonnen werden sollten, über die an anderer Stelle berichtet werden wird (*2*). Weitere Versuche über das Filtrationsverhalten möglichst monomineralischer Tone bestimmter Korngrößenverteilung sind geplant.

3. *Der Zeitverlauf der Filtration*

Die Versuche über den zeitlichen Verlauf der Filtration wurden mit einer Suspension aus Altwarmbüchener Ton durchgeführt, deren Eigenschaften unter Nr. 1 in der Tab. 1 verzeichnet sind. Die Viskositäten der Filtrate (gemessen im Kapillarviskosimeter nach Vogel-Ossag) finden sich in der Tab. 2.

Tabelle 1
Tonsuspensionen

Nr. Suspension	Tonkonzentration	Spez. Gew. der Suspension (20°)	Zugesetzte Menge NaCl	Cl' im Filtrat	Spez. Gew. des Filtrats (20°)
	c	γ_S	g/l	g/l	γ_F
1	0,3004	1,234	0	0,4	1,000
2	0,2836	1,250	35	24,4	1,029

Tabelle 2
Viskosität der Filtrate der Suspensionen 1 und 2 (cP)

Temperatur	20°C	21°C	22°C	23°C	24°C	25°C
Susp. 1	1,030	1,010	0,990	0,970	0,950	0,934
Susp. 2	1,076	1,056	1,038	1,014	0,994	0,976

Temperatur	26°C	27°C	28°C	29°C	30°C
Susp. 1	0,920	0,903	0,887	0,872	0,860
Susp. 2	0,957	0,938	0,923	0,906	0,890

Gemäß der Gleichung [2] sollte die Filtratmenge mit der Wurzel aus der Zeit zunehmen, wenn spez. Volumen und Permeabilität des Filterkuchens zeitunabhängige Konstanten sind. Für kurze Filtrationszeiten von etwa 30 Min. scheint dieses Gesetz tatsächlich in recht guter Annäherung zuzutreffen, wie wir nicht nur an der hier näher untersuchten Suspension aus Altwarmbüchener Ton, sondern auch an mehreren hundert verschiedensten Tonsuspensionen feststellen konnten, die als Spülungen in Erdöltiefbohrungen verwendet werden. Dehnt man aber die Filtration auf längere Zeiten aus und bemüht man sich die Zeit und Filtratmenge recht genau zu messen, so ergeben sich deutliche Abweichungen von diesem einfachen Gesetz. In den Tab. 3 und 4 sind die Ergebnisse von Filtrationsversuchen der Suspension 1 bei 7 und 40 at Druck zusammengestellt. In der Abb. 1 sind für den

Tabelle 3

Zeitverlauf der Filtration von Suspensionen bei 7 at Filtrationsdruck (Temperatur 26° C)

Zeit in Minuten t	Filtratmenge in cm³ Q	$Q/\sqrt{t}$ cm³ · sec$^{-1/2}$
5	8,6	0,50
10	12,1	0,49
20	17,3	0,50
30	21,4	0,50
60	30,8	0,51
90	38,4	0,52
120	44,4	0,52
150	50,1	0,53
210	59,7	0,53
240	64,1	0,53
300	72,3	0,54
400	84,7	0,55
450	90,4	0,55
500	96,4	0,56

Tabelle 4

Zeitverlauf der Filtration von Suspension 1 bei 40 at Filtrationsdruck (Temperatur 25° C)

Zeit in Minuten t	Filtratmenge in cm³ Q	$Q/\sqrt{t}$ cm³ · sec$^{-1/2}$
5	10,9	0,63
20	21,9	0,63
30	27,1	0,64
60	38,7	0,64
90	48,0	0,65
120	56,1	0,66
180	70,1	0,67
210	76,4	0,68
240	82,4	0,69
300	93,7	0,70
360	103,9	0,71
410	111,8	0,71
450	118,0	0,72
505	126,3	0,73
540	131,0	0,73

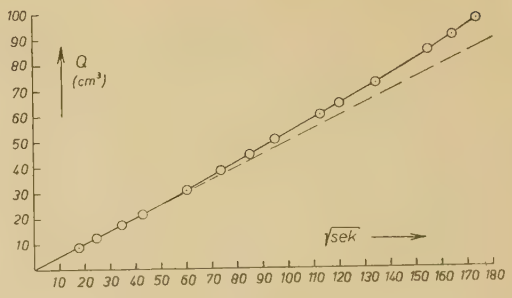


Abb. 1. Zeitverlauf der Filtration der Suspension 1 bei 7 at Filtrationsdruck

Versuch bei 7 atü die Filtratmengen gegen die Wurzel aus der Zeit aufgetragen. Man erkennt aus der Zunahme des Verhältnisses $Q/\sqrt{t}$, daß die Filtration nicht dem Gesetz folgt, das aus der vereinfachten Modellvorstellung abzuleiten ist. Bis zu Filtrationsdauern von 30 bis 60 Min. sind die Abweichungen des wirklichen Filtrationsverlaufes gegenüber dem $\sqrt{t}$-Gesetz noch nicht allzu groß, die wirklichen Filtratmengen sind höchstens einige Prozent größer als nach dem $\sqrt{t}$-Gesetz erwartet. Die Abweichungen werden aber bei Filtrationsdauern von mehreren Stunden beträchtlich, und es kann dann von einer Gültigkeit dieses Gesetzes keine Rede mehr sein. Die wirklichen Filtratmengen sind stets höher als man bei konstanter Permeabilität und konstantem spez. Volumen des Filterkuchens erwarten sollte.

Um diesen Erscheinungen im einzelnen nachzugehen, haben wir in zwei Versuchsreihen bei 7 und 40 at Filtrationsdruck Permeabilität, spez. Volumen und Porosität der Filterkuchen bestimmt, die sich nach verschieden langen Filtrationszeiten gebildet haben. Wegen der Ungültigkeit des $\sqrt{t}$-Gesetzes kann die Permeabilität nicht nach der integrierten Gleichung [2] aus Filterkuchendicke und Filtratmenge berechnet werden, sondern es muß die Definitionsgleichung [1] verwendet werden, in die die Filterkuchendicke und die Filtrationsgeschwindigkeit am Ende des Versuchs eingehen. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in den Tab. 5 und 6 dargestellt.

Trotz der nicht unbeträchtlichen Streuung der Zahlenwerte, die durch die Ungenauigkeit der Bestimmung von Filterkuchendicke und Filtrationsgeschwindigkeit bedingt ist, geht aus diesen Versuchen deutlich hervor, daß sich Permeabilität, spez. Volumen und Porosität des Filter-

Tabelle 5

Die Eigenschaften des Filterkuchens, gebildet aus Suspension 1 bei 7 at in Abhängigkeit von der Filtrationszeit

t Filtrationszeit Min.	Temperatur °C	Q_t cm³	$\left(\frac{dQ}{dt}\right)_t$ cm³/sec	G_K g	V_K cm³	V_T cm³	l_t cm	b_t	$\bar{\varepsilon}_t$	$\bar{k}_t$ Darcy
15	25,0	14,9	$8{,}67 \cdot 10^{-3}$	14,7	9,0	3,4	0,20	0,604	0,622	$5{,}23 \cdot 10^{-6}$
30	25,0	20,9	$5{,}34 \cdot 10^{-3}$	18,8	11,3	4,6	0,26	0,541	0,593	$4{,}19 \cdot 10^{-6}$
40	23,5	23,1	$4{,}33 \cdot 10^{-3}$	19,6	11,5	5,0	0,26	0,498	0,565	$3{,}49 \cdot 10^{-6}$
60	23,5	30,1	$4{,}00 \cdot 10^{-3}$	25,2	14,7	6,4	0,33	0,489	0,566	$4{,}10 \cdot 10^{-6}$
65	23,0	29,9	$3{,}84 \cdot 10^{-3}$	24,5	14,2	6,3	0,32	0,475	0,556	$3{,}88 \cdot 10^{-6}$
95	22,0	36,8	$3{,}34 \cdot 10^{-3}$	30,4	17,7	7,8	0,40	0,481	0,559	$4{,}27 \cdot 10^{-6}$
160	24,5	52,0	$2{,}67 \cdot 10^{-3}$	44,1	25,8	11,2	0,58	0,496	0,556	$4{,}71 \cdot 10^{-6}$
220	25,0	61,4	$2{,}50 \cdot 10^{-3}$	52,2	30,7	13,2	0,69	0,500	0,571	$5{,}21 \cdot 10^{-6}$
510	26,0	97,6	$2{,}08 \cdot 10^{-3}$	97,8	60,9	22,8	1,38	0,624	0,626	$8{,}66 \cdot 10^{-6}$

Tabelle 6

Die Eigenschaften des Filterkuchens, gebildet aus Suspension 1 bei 40 at in Abhängigkeit von der Filtrationszeit

t Filtrationszeit Min.	Temperatur °C	Q_t cm³	$\left(\frac{dQ}{dt}\right)_t$ cm³/sec	G_K g	V_K cm³	V_T cm³	l_t cm	b_t	$\bar{\varepsilon}_t$	$\bar{k}_t$ Darcy
10	21,5	15,3	$15{,}00 \cdot 10^{-3}$	13,7	8,2	3,4	0,19	0,536	0,585	$1{,}57 \cdot 10^{-6}$
20	23,0	21,7	$9{,}67 \cdot 10^{-3}$	19,3	11,5	4,8	0,26	0,530	0,583	$1{,}38 \cdot 10^{-6}$
40	20,0	31,6	$6{,}67 \cdot 10^{-3}$	25,3	14,5	6,6	0,33	0,459	0.545	$1{,}28 \cdot 10^{-6}$
65	23,0	42,3	$5{,}67 \cdot 10^{-3}$	31,3	17,3	8,6	0,39	0,409	0,503	$1{,}21 \cdot 10^{-6}$
145	23,5	66,5	$4{,}00 \cdot 10^{-3}$	54,2	31,2	14,0	0,71	0,469	0,551	$1{,}54 \cdot 10^{-6}$
252	24,0	87,2	$3{,}00 \cdot 10^{-3}$	74,3	43,6	18,8	0,99	0,500	0,569	$1{,}59 \cdot 10^{-6}$
545	25,0	131,7	$2{,}33 \cdot 10^{-3}$	117,2	69,8	29,0	1,58	0,530	0,585	$1{,}94 \cdot 10^{-6}$

kuchens während der Filtration in charakteristischer Weise verändern: Alle drei Größen nehmen zuerst ab, erreichen bei Filtrationszeiten um 60 Min. ein Minimum, um dann wieder anzusteigen. Diese Veränderungen des Filterkuchens während der Filtration sind die Ursache für die Abweichungen vom $\sqrt{t}$-Gesetz.

Aus dem Filtrationsverlauf läßt sich zunächst ableiten, daß der Filterkuchen nicht homogen aufgebaut sein kann. Wäre er dies, d. h. kämen die gemessenen Werte für Permeabilität und Porosität jeweils allen Schichten des Filterkuchens gleichmäßig zu, so müßte der ganze Filterkuchen während der Filtration zuerst dichter und danach wieder lockerer werden. Das erste ist möglich, das zweite aber nicht vorstellbar. Man muß vielmehr annehmen, daß der Filterkuchen jederzeit aus Schichten verschiedener Permeabilität und Porosität besteht. Die gemessenen Porositäten und Permeabilitäten sind deshalb Mittelwerte, was wir durch die Schreibweise $\bar{k}$ und $\bar{\varepsilon}$ ausdrücken wollen. Eine sich neu ablagernde Filterkuchenschicht wird zunächst verhältnismäßig locker und durchlässig sein. Unter dem Einfluß des hindurchströmenden Filtrates werden dann im Laufe der Zeit Umlagerungen der Tonteilchen erfolgen, so daß Permeabilität und Porosität abnehmen. Diese Verdichtung der einzelnen Filterkuchenschichten wird um so intensiver erfolgen, je größer die Geschwindigkeit des Filtratstromes ist. d. h. zu Beginn der Filtration, wenn der Filterkuchen noch dünn ist, in stärkerem Maße als später, wenn er eine größere Dicke erreicht hat. Die Verdichtung der Filterkuchenschichten wirkt sich daher zu Anfang so aus, daß die Mittelwerte $\bar{k}$ und $\bar{\varepsilon}$ für den gesamten Filterkuchen abnehmen. Die sich später bildenden Schichten erreichen wegen der verminderten Strömungsgeschwindigkeit nicht mehr die Dichtheit der zuerst abgelagerten, so daß unter ihrem Einfluß $\bar{k}$ und $\bar{\varepsilon}$ des Kuchens zunehmen.

Daß der Filterkuchen in der Tat unten am dichtesten und nach der Oberfläche zu lockerer ist, läßt sich besonders an dicken Kuchen gut beobachten. Die Grenze zwischen Tonsuspension und Filterkuchen ist deshalb nicht sehr scharf, so daß es, wie schon erwähnt, kaum möglich ist, Filterkuchen und darüberstehende Tonsuspension eindeutig voneinander zu trennen.

Die Verdichtung des Filterkuchens unter dem Einfluß der Filtratströmung kann man

beobachten, wenn man durch einen Filterkuchen Filtrat fließen läßt. In der Abb. 2 ist ein solcher Versuch dargestellt. Ein bei 15 at gebildeter Filterkuchen wurde mit tonfreiem Filtrat überschichtet, das mit 15 at durch den Kuchen gedrückt wurde. Man beobachtet dann eine ständige Abnahme der Durchflußgeschwindigkeit, entsprechend einer Verringerung der Permeabilität des Kuchens.

Im Verlauf der Filtration ist diejenige Zeitspanne ausgezeichnet, in der mittlere Permeabilität und mittlere Porosität des Kuchens die minimalen Werte erreichen. Die Veränderung von k und $\bar{\varepsilon}$ mit der Zeit ist in diesem Zeitintervall praktisch gleich Null. Man kann den Kuchen dann wohl noch am ehesten als annähernd homogen

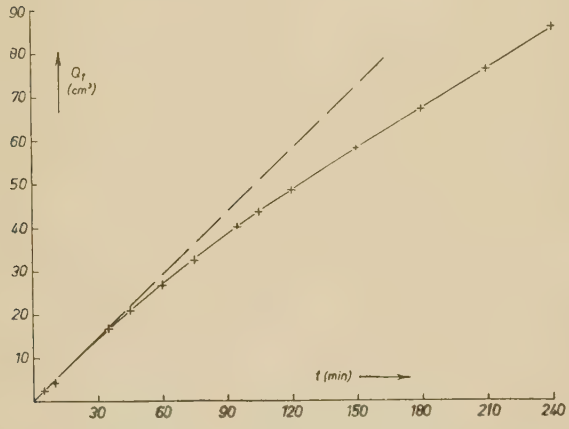


Abb. 2. Strömung von Filtrat durch einen bei 15 at Filtrationsdruck gebildeten Filterkuchen (Suspension 1)

ansehen. Mit der Altwarmbüchener Tonsuspension wird dieser Zustand bei Filtrationsdauern um etwa 60 Min. erreicht. Wir haben aus diesem Grunde die folgenden Untersuchungen über den Einfluß von Druck, Elektrolytgehalt und Tonkonzentration auf die Filtration mit Filtrationszeiten von 60 Min. durchgeführt.

Wenn auch die Verfolgung der Filtration über längere Zeiten zeigt, daß die eingangs entwickelte Modellvorstellung nicht streng gültig ist, so behält sie doch ihren Wert. Für kurze Zeitspannen verläuft die Filtration recht genau nach dem $\sqrt{t}$-Gesetz, d. h. so, als ob der Filterkuchen homogen wäre und seine Permeabilität und Porosität nicht änderte. So können die Gleichungen [3] und [4] für die zeitliche Zunahme der Filtratmenge und der Filterkuchendicke innerhalb der ersten 60 Filtrationsminuten und auch für einzelne Abschnitte des späteren Filtrationsverlaufes immer noch mit ausreichender Genauigkeit verwendet werden.

4. *Die Abhängigkeit der Filtration vom Druck*

Um den Einfluß des Filtrationsdruckes auf die Eigenschaften des Filterkuchens und den Verlauf der Filtration zu untersuchen, wurden zwei Versuchsreihen mit Suspensionen aus Altwarmbüchener Ton bei verschiedenen Drucken angestellt. Zur Verwendung kam die bereits im vorigen Abschnitt beschriebene Suspension 1 und eine mit NaCl geflockte Suspension 2, deren Eigenschaften in den Tab. 1 und 2 verzeichnet sind.

Die Versuche wurden so eingerichtet, daß mittlere Permeabilität, Porosität und spez. Volumen des nach 60 Min. gebildeten Filterkuchens bestimmt werden konnten. Nicht in allen Fällen war es möglich, die Menge der Suspensionen vorher so abzumessen, daß sie nach genau 60 Min. verbraucht war. Meistens dauerte die Filtration bei diesen Versuchen länger (bis zu 90 Min.). Die für die längere Filtrationszeit bestimmten Werte des Kuchenvolumens (V_K) bzw. der Filterkuchendicke (l) wurden dann entsprechend dem $\sqrt{t}$-Gesetz auf 60 Min. Filtrationsdauer umgerechnet. In den Tab. 7 und 8 sind für V_K und l nur diese umgerechneten, nicht die direkt gemessenen Zahlen verzeichnet. Die Filtratmenge (Q) für 60 Min. wurde direkt bestimmt. Das spez. Volumen wurde als Quotient aus Filterkuchenvolumen und Filtratmenge für 60 Min. berechnet, die mittlere Porosität des Kuchens nach der Gleichung [6c] und die mittlere Permeabilität nach der Beziehung [3], die für 60 Min. Filtrationsdauer noch ohne allzu großen Fehler anwendbar ist. Die gemessenen und be-

Tabelle 7

Eigenschaften des Filterkuchens, gebildet aus der Suspension 1 bei verschiedenen Filtrationsdrucken (Filtrationszeit = 60 Min.)

P at	T	Q cm³	V_K cm³	l cm	b	$\bar{\varepsilon}$	k Darcy
2	29,0°	25,8	17,7	0,40	0,69	0,65	$13{,}79 \cdot 10^{-6}$
5	30,0°	29,9	15,7	0,35	0,53	0,58	$5{,}74 \cdot 10^{-6}$
7	23,5°	30,1	14,7	0,33	0,49	0,56	$4{,}31 \cdot 10^{-6}$
9	27,5°	32,4	16,2	0,37	0,50	0,57	$3{,}71 \cdot 10^{-6}$
25	22,0°	36,5	16,5	0,37	0,45	0,54	$1{,}69 \cdot 10^{-6}$
40	23,5°	40,6	18,4	0,42	0,45	0,54	$1{,}27 \cdot 10^{-6}$
60	23,0°	42,3	17,9	0,39	0,42	0,51	$0{,}87 \cdot 10^{-6}$

Tabelle 8

Eigenschaften des Filterkuchens, gebildet aus der Suspension 2 bei verschiedenen Filtrationsdrucken (Filtrationszeit = 60 Min.)

P at	T	Q cm³	V_K cm³	l cm	b	$\bar{\varepsilon}$	$\bar{k}$ Darcy
2	24,0°	46,0	32,2	0,73	0,70	0,67	$52{,}45 \cdot 10^{-6}$
5	23,5°	54,1	38,4	0,87	0,71	0,67	$29{,}65 \cdot 10^{-6}$
7	26,5°	56,4	39,8	0,90	0,71	0,67	$21{,}59 \cdot 10^{-6}$
9	24,0°	57,5	37,5	0,85	0,65	0,65	$16{,}91 \cdot 10^{-6}$
25	25,0°	64,8	39,8	0,90	0,61	0,64	$7{,}04 \cdot 10^{-6}$
40	24,5°	66,5	39,0	0,88	0,59	0,63	$4{,}53 \cdot 10^{-6}$
60	21,0°	71,2	42,9	0,97	0,60	0,64	$3{,}82 \cdot 10^{-6}$

rechneten Werte sind in den Tab. 5 und 6 zusammengestellt.

Die in 60 Min. erzielte Filtratmenge (Q) nimmt für beide Suspensionen mit dem Filtrationsdruck zu. Würden Permeabilität und spez. Volumen des Kuchens, bzw. das Verhältnis beider Größen durch die Drucksteigerung nicht beeinflußt, so müßte, entsprechend der Gleichung [3] das Filtratvolumen mit der Quadratwurzel aus dem Filtrationsdruck ansteigen. Bedeutet q_a das beim Druck P_a und q_b das beim Druck P_b in 60 Min. pro cm² Filterfläche erzielte Filtratvolumen, so sollte nach Gleichung [3] gelten:

$$\frac{q_a}{q_b} = \left(\frac{P_a}{P_b}\right)^{0,5};$$

Bezieht man die beim Druck P erhaltene Filtratmenge q_P auf die beim Druck $P_1 = 1$ at erhaltene Filtratmenge q_1, so wird daraus:

$$q_P = q_1 \cdot P^{0,5}; \qquad [13]^1)$$

In der Abb. 3 sind Filtratvolumina (in cm³/cm²) und Filtrationsdrucke in doppellogarithmischem Maßstab gegeneinander aufgetragen. Man erhält zwar auch Geraden, doch entspricht die Neigung nicht dem Exponenten 0,5. Die Filtratmenge nimmt langsamer zu als mit der Quadratwurzel aus dem Druck. Für die untersuchten Suspensionen gilt die empirische Gleichung:

$$q_P = q_1 \cdot P^m \qquad [14]$$

mit folgenden Werten:

Suspension 1: $q_1 = 0{,}527$ cm³/cm²; m = 0,143;
Suspension 2: $q_1 = 1{,}015$ cm³/cm²; m = 0,110.

Die Ursache für die langsame Zunahme der Filtratmenge mit dem Druck ist die starke Abnahme der Permeabilität des Filterkuchens mit dem Druck, die in der Abb. 4 graphisch dargestellt ist. Zwischen 2 und 60 at Filtrationsdruck nimmt die Permeabilität des Kuchens aus der Suspension 1 um den Faktor 15,8 und aus der salzhaltigen Suspension 2 um den Faktor 12,9 ab. Dabei ist die Drucksteigerung besonders im Bereich niederer Drucke wirksam, oberhalb 40 at ändert sich die Permeabilität nur noch wenig mit dem Druck.

Die Filterkuchendicke und damit auch das spez. Volumen und die Porosität (Abb. 4) des Kuchens ändern sich nur wenig mit dem Druck. Für die in 60 Min. gebildete Filterkuchendicke erhält man ebenfalls eine Gerade, wenn man sie doppelt-

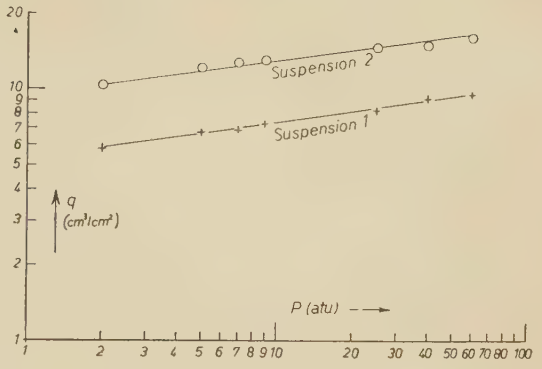


Abb. 3. Abhängigkeit des Filtratvolumens q für 60 Min. Filtrationszeit (in cm³/cm²) vom Filtrationsdruck P für die Suspensionen 1 und 2

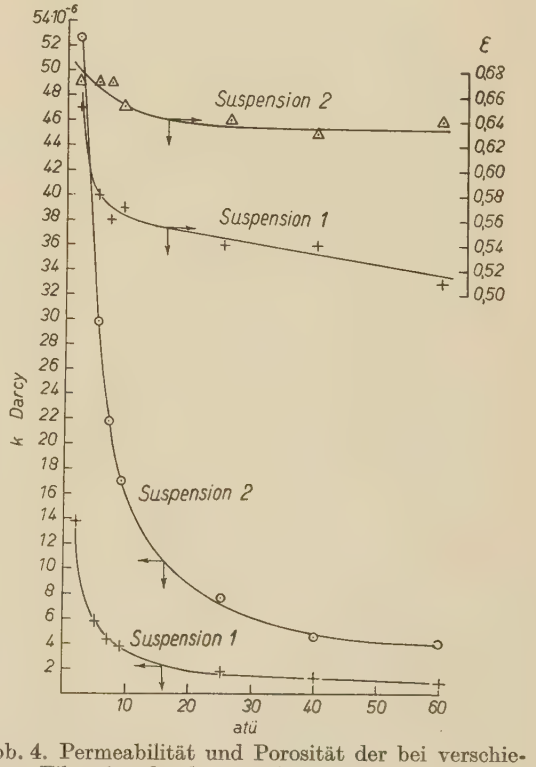


Abb. 4. Permeabilität und Porosität der bei verschiedenen Filtrationsdrucken aus den Suspensionen 1 und 2 gebildeten Filterkuchen (Filtrationszeit = 60 Min.)

[1]) In dieser Gleichung ist P eine dimensionslose Zahl.

logarithmisch gegen den Druck aufträgt. Es scheint auch hier eine parabolische Beziehung zu gelten wie für die Filtratmenge (Gleichung [14]). Der Exponent des Druckes ist aber wesentlich geringer, er beträgt nur etwa 0,05, während er bei druckunabhängigem Filterkuchen entsprechend der Gleichung [4] wie für die Filtratmenge 0,5 betragen sollte.

Bei der Porosität des Filterkuchens als Funktion vom Druck (Abb. 4) macht sich die Ungenauigkeit der Bestimmung der Filterkuchendicke in einer nicht unerheblichen Streuung bemerkbar. Es ist trotzdem ersichtlich, daß die wesentliche Änderung der Porosität bei den Drucken unter etwa 20 at statt hat und daß sich bei weiterer Druckerhöhung nicht mehr allzu viel ändert. Die Porosität verhält sich also ähnlich wie die Permeabilität des Kuchens. Man sieht außerdem, daß die an sich schon porösen Filterkuchen aus der salzhaltigen Suspension 2 mit dem Druck weniger an Porosität abnehmen als die Kuchen aus der salzfreien Suspension.

Betrachtet man die erhebliche Verringerung der Permeabilität der Filterkuchen mit steigendem Filtrationsdruck, so erscheint die gleichzeitige Porositätsverminderung außerordentlich gering. Für Systeme aus gröberen Teilchen gilt die zuerst von Kozeny aufgestellte, danach von Carman theoretisch begründete und vielfach experimentell bestätigte (*3, 4, 5, 8, 9*) Beziehung zwischen Permeabilität (k) und Porosität (ε):

$$k = 2{,}0 \cdot 10^7 \frac{\varepsilon^3}{(1-\varepsilon)^2} \cdot \frac{1}{S^2}; \qquad [15]$$

S bedeutet die Oberfläche der festen Substanz, bezogen auf ihr Volumen (spez. Oberfläche der festen Substanz). Besteht z. B. das poröse System aus kugelförmigen Teilchen vom Radius R, so gilt: $S = (4\pi R^2) : (4/3\,\pi R^3) = 3/R$. Aus Permeabilität und Porosität läßt sich demnach, die Gültigkeit der Gleichung vorausgesetzt, die spez. Oberfläche S bestimmen, die ein Maß für die Größe der festen Partikel ist, aus denen der poröse Körper besteht.

Die theoretische Ableitung der Kozeny-Gleichung beruht auf der Annahme eines einheitlichen hydraulischen Radius für alle Poren, der definiert ist als das Verhältnis von Porenvolumen zu Porenoberfläche (*3*). Dies bedeutet, daß man die strenge Gültigkeit der Kozeny-Gleichung nur in solchen Systemen erwarten darf, die Poren nicht allzu verschiedener Größe enthalten. Es scheint, daß man die Abweichungen von der Kozeny-Gleichung, wie man sie an Systemen aus sehr kleinen Teilchen wie Tonen und verschiedensten feinen Pulvern bei Flüssigkeits- und Gasströmung beobachtet hat (*3, 4*) vor allem einer starken Ungleichmäßigkeit der hier vorkommenden Poren zuschreiben muß. Alle solchen Systeme mit Teilchen unter etwa 1 μ Durchmesser zeigen nämlich eine wesentlich stärkere Abnahme der Permeabilität mit abnehmender Porosität als es der Funktion [15] entspricht. Wenn man für solche Systeme die Kozeny-Oberfläche bei verschiedenen Porositäten nach [15] berechnet, erhält man Oberflächen, die mit abnehmender Porosität zunehmen, so als wenn die Teilchen mit abnehmender Porosität kleiner würden. Dasselbe gilt auch für die Filterkuchen, wie die Tab. 9 zeigt. Es wurden hier zur Berechnung der „Kozeny-Oberfläche" S wegen der starken Streuung der gemessenen Porositäten korrigierte Werte verwendet ($\varepsilon_{korr.}$), wie sie sich durch graphische Interpolation aus den Kurven der Abb. 4 ergeben.

Ganz ähnliche Zunahmen der Kozeny-Oberfläche mit abnehmender Porosität ergeben sich für die von Carman (*4*) untersuchte Gasströmung durch verschiedenste feine Pulver und für Wasserströmung durch Tone nach den von Carman (*5*) referierten

Tabelle 9

Nach der Formel von Kozeny berechnete spez. Oberflächen S der bei verschiedenen Drucken gebildeten Filterkuchen (Filtrationszeit = 60 Min., Porositäten aus Abb. 4 interpoliert)

Suspension 1

P at	$\bar{\varepsilon}$ Porosität	$\bar{k}$ Durchlässigkeit Darcy	S Spez. Oberfläche cm^{-1}
2	0,650	$13{,}79 \cdot 10^{-6}$	$1{,}8 \cdot 10^6$
5	0,580	$5{,}74 \cdot 10^{-6}$	$2{,}03 \cdot 10^6$
7	0,570	$4{,}31 \cdot 10^{-6}$	$2{,}15 \cdot 10^6$
9	0,560	$3{,}71 \cdot 10^{-6}$	$2{,}21 \cdot 10^6$
25	0,542	$1{,}69 \cdot 10^{-6}$	$2{,}99 \cdot 10^6$
40	0,530	$1{,}27 \cdot 10^{-6}$	$3{,}26 \cdot 10^6$
60	0,515	$0{,}87 \cdot 10^{-6}$	$3{,}66 \cdot 10^6$

Suspension 2

P at	$\bar{\varepsilon}$ Porosität	$\bar{k}$ Durchlässigkeit Darcy	S Spez. Oberfläche cm^{-1}
2	0,680	$52{,}45 \cdot 10^{-6}$	$1{,}08 \cdot 10^6$
5	0,666	$29{,}65 \cdot 10^{-6}$	$1{,}34 \cdot 10^6$
7	0,660	$21{,}59 \cdot 10^{-6}$	$1{,}52 \cdot 10^6$
9	0,652	$16{,}91 \cdot 10^{-6}$	$1{,}63 \cdot 10^6$
25	0,635	$7{,}04 \cdot 10^{-6}$	$2{,}33 \cdot 10^6$
40	0,633	$4{,}53 \cdot 10^{-6}$	$2{,}89 \cdot 10^6$
60	0,633	$3{,}82 \cdot 10^{-6}$	$3{,}15 \cdot 10^6$

Messungen von Zuncker (*6*) und Terzaghi (*7*). Zur Deutung seiner Messungen an gasdurchströmten Pulvern nimmt Carman an, daß hier bei höheren Porositäten eine Aggregatstruktur vorliegt, mit relativ kleinen Poren im Innern der Aggregate und wesentlich größeren zwischen ihnen. Es läßt sich leicht zeigen, daß die Permeabilität eines Systems aus gleich großen Kapillaren geringer ist, als die eines Systems, das verschieden große Kapillaren von gleichem Gesamtvolumen und gleicher Gesamtoberfläche enthält wie das erste System (*8*). Wenn daher in einem Pulver die Aggregatstruktur verschwindet, indem sich das System der Poren homogenisiert, wird die Permeabilität abnehmen, auch wenn die Gesamtporosität nicht oder nur um ein geringes kleiner wird. Man erhält also eine sehr starke Abnahme der Permeabilität mit abnehmender Porosität, wenn sich eine anfänglich vorhandene Aggregatstruktur zunehmend auflöst.

Es liegt nahe, dieselbe Erklärung auch auf die Filterkuchen anzuwenden[2]). Die hohe Permeabilität der bei geringen Drukken gebildeten Kuchen entspräche dann einem Aufbau aus verhältnismäßig locker gepackten Flocken von Primärteilchen. Diese Filterkuchen werden am ehesten den Zustand des Tons in der Suspension wiedergeben. Die Suspension wird daher die Primärteilchen nicht einzeln dispergiert sondern zu lockeren Flocken vereinigt enthalten. Mit zunehmendem Filtrationsdruck werden diese Aggregate im Filterkuchen zerstört, der somit hinsichtlich der Porengröße immer homogener und daher undurchlässiger wird, obwohl sich die Porosität des gesamten Systems nur wenig ändert. Die Erhöhung des Filtrationsdruckes bewirkt also neben einer verhältnismäßig geringen Kompression vor allem das Zusammenfließen der vorher individuellen Aggregate, d. h. eine Homogenisierung der inneren Struktur.

Obwohl unter diesen Umständen die nach [16] berechneten Kozeny-Oberflächen nicht bestimmten Teilchen zugeordnet werden können, wird die Zunahme dieser Oberfläche mit zunehmendem Filtrationsdruck doch den Vorgang der Aggregatzerstörung beschreiben. Außerdem wird man beim Vergleich verschiedener Suspensionen die für den gleichen Filtrationsdruck gefundenen Kozeny-Oberflächen als ein Maß für den verschiedenen Aggregationsgrad der Primärteilchen in diesen Suspensionen ansehen dürfen.

In der Abb. 5 sind die Kozeny-Oberflächen für die Filterkuchen aus den Suspensionen 1 und 2 in Abhängigkeit vom Filtrationsdruck dargestellt. Beide Kurven zeigen, daß die Zerstörung der Aggregate vor allem bei Drucken unter 20 at stattfindet, und daß dann ein Zustand erreicht wird, den weitere Drucksteigerung nicht mehr so stark verändert. Es werden zwar auch die bei höheren Drucken gebildeten Filterkuchen immer noch Aggregate enthalten, doch werden die bei den höchsten Drucken gebildeten Kuchen am stärksten homogenisiert sein. Die salzhaltige Suspension ergibt für alle Drucke kleinere Oberflächen als die salzfreie. Hierin erkennt man die Wirkung der Flockung, derzufolge die salzhaltige Suspension größere Aggregate enthält. Diese Aggregate zeigen eine bemerkenswerte Stabilität, da sie auch

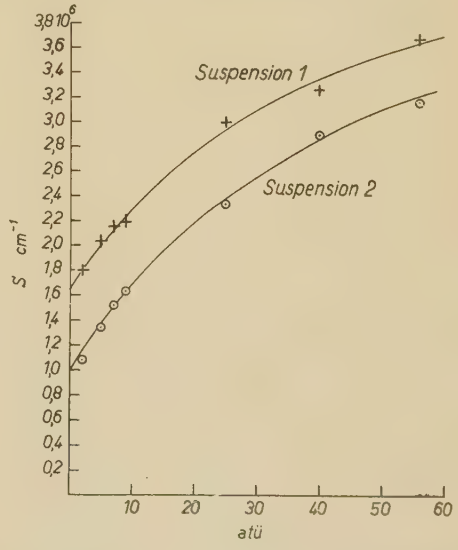


Abb. 5. Nach der Kozeny-Formel berechnete spez. Oberflächen S der bei verschiedenen Drucken gebildeten Filterkuchen (Filtrationszeit = 60 Min.)

[2]) Es soll damit nicht behauptet werden, daß in den Filterkuchen nicht außerdem auch noch andere Faktoren wirksam wären, die man zur Deutung der Abweichungen von der Kozenygleichung herangezogen hat. So ist z. B. zu bedenken, daß wohl nicht der gesamte Porenraum (d. h. das gesamte Volumen Wasser, das beim Trocknen bei 105° entfernt werden kann) für die Filtratströmung zur Verfügung steht, da unbewegliches Wasser in Form der Adsorptionshüllen und des innerkristallinen Quellungswassers der Tonteilchen vorhanden sein wird (*5*). Außerdem könnte man sich vorstellen, daß eine zusätzliche Verminderung der Permeabilität dadurch zustande kommt, daß sich blättchenförmige Tonteilchen mit wachsendem Filtrationsdruck zunehmend mit ihrer Ebene quer zur Strömungsrichtung stellen.

noch bei 60 at Filtrationsdruck beständig sind und eine kleinere Kozeny-Oberfläche des Kuchens bedingen. Daß die Aggregation in den aus der salzhaltigen Suspension gebildeten Kuchen eine größere Rolle spielt, erkennt man auch daran, daß sich die Permeabilität hier viel stärker mit der Porosität ändert als im Falle der salzfreien Suspension. Die Abweichung vom Kozeny-Gesetz ist hier besonders groß, und man erkennt hier besonders deutlich, daß weniger die einfache Kompression des Kuchens als die Umordnung der inneren Struktur die Ursache für die Permeabilitätsabnahme sein kann.

5. *Die Abhängigkeit der Filtration vom Elektrolytgehalt der Suspension*

Die im vorigen Abschnitt beschriebenen Versuche zeigten bereits den starken Einfluß des Elektrolytgehaltes auf den Filtrationsverlauf und die Eigenschaften des Filterkuchens. Um diese Erscheinungen näher zu prüfen, wurde eine Reihe von Tonsuspensionen untersucht, denen steigende Mengen *NaCl* zugesetzt worden waren.

Die Tab. 10 und 11 verzeichnen die Eigenschaften der untersuchten Suspensionen. Es sind jeweils die der Suspension zugesetzten Mengen *NaCl* angegeben und die im Filtrat analytisch gefundenen Mengen von Chlorid und *Ca*. Mit zunehmender *NaCl*-Zugabe vermehrt sich infolge Basenaustausch die *Ca*-Menge im Filtrat. In den Tab. 12 bis 14 sind die Ergebnisse der Filtrationsversuche zusammengestellt. Alle Messungen und Berechnungen wurden wie im vorigen Abschnitt beschrieben ausgeführt. Alle Angaben beziehen sich auf eine Filtrationsdauer von 60 Min.

Man erkennt zunächst, daß bei allen untersuchten Drucken (7, 20 und 60 at) die in 60 min. erzielte Filtratmenge mit dem Elektrolytgehalt der Suspension zunimmt. Dies beruht auf einer Zunahme von Permeabilität und Porosität des Filterkuchens mit zunehmendem Salzgehalt. Beide Größen sind in der Abb. 6 in Abhängigkeit vom Chloridgehalt des Filtrates dargestellt. Während die Permeabilität

Tabelle 10
Tonsuspensionen

Nr. Suspension	Tonkonzentration c	Spez. Gew. der Suspension (20°) γ_S	Zugesetzte Menge *NaCl* g/l	*Cl'* im Filtrat g/l	*Ca* im Filtrat mg/l	Spez. Gew. des Filtrats (20°) γ_F
3	0,298	1,227	1,0	1,2	185	1,001
4	0,297	1,230	5,0	4,1	318	1,005
5	0,295	1,234	10,0	7,6	434	1,009
6	0,297	1,237	15,0	11,0	474	1,013
7	0,292	1,242	20,0	14,5	668	1,017
8	0,291	1,245	25,0	17,7	712	1,021
9	0,291	1,250	30,0	20,9	702	1,026

Tabelle 11
Viskosität der Filtrate der Suspensionen 3—9 (cP)

Temperatur	20°C	21°C	22°C	23°C	24°C	25°C
Susp. 3	1,026	1,006	0,986	0,967	0,947	0,931
Susp. 4	1,017	0,998	0,979	0,960	0,939	0,924
Susp. 5	1,017	0,997	0,978	0,958	0,938	0,920
Susp. 6	1,028	1,007	0,988	0,966	0,946	0,938
Susp. 7	1,042	1,020	1,001	0,979	0,960	0,942
Susp. 8	1,052	1,032	1,012	0,990	0,970	0,952
Susp. 9	1,064	1,044	1,024	1,001	0,982	0,964

Temperatur	26°C	27°C	28°C	29°C	30°C
Susp. 3	0,917	0,900	0,884	0,870	0,857
Susp. 4	0,910	0,894	0,878	0,863	0,850
Susp. 5	0,907	0,891	0,876	0,861	0,848
Susp. 6	0,911	0,895	0,879	0,864	0,850
Susp. 7	0,922	0,904	0,888	0,872	0,857
Susp. 8	0,932	0,915	0,898	0,882	0,866
Susp. 9	0,944	0,926	0,909	0,893	0,877

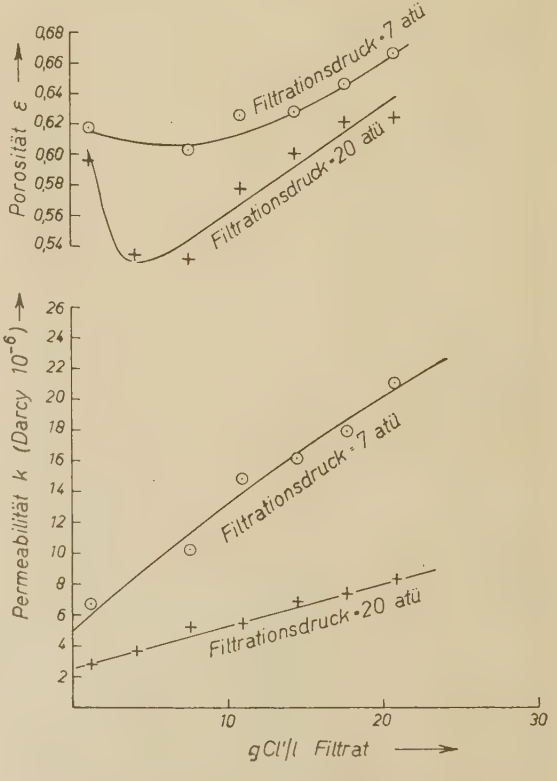


Abb. 6. Permeabilität und Porosität der bei 7 und 20 at Filtrationsdruck aus Suspensionen verschiedenen *NaCl*-Gehaltes hergestellten Filterkuchen

Tabelle 12
Eigenschaften der bei 7 at Filtrationsdruck aus NaCl-haltigen Suspensionen gebildeten Filterkuchen (Filtrationszeit = 60 Min.)

Nr. Suspension	T	Q cm³	V_K cm³	l cm	b	$\bar{\varepsilon}$	k Darcy	S cm⁻¹
3	25,0	35,0	20,6	0,47	0,589	0,618	$6{,}73 \cdot 10^{-6}$	$2{,}189 \cdot 10^{6}$
4	25,0	44,3	24,5	0,55	0,553	0,603	$10{,}19 \cdot 10^{-6}$	$1{,}651 \cdot 10^{6}$
6	24,0	49,3	30,2	0,68	0,613	0,626	$14{,}83 \cdot 10^{-6}$	$1{,}564 \cdot 10^{6}$
7	22,5	51,2	31,2	0,71	0,610	0,628	$16{,}11 \cdot 10^{-6}$	$1{,}576 \cdot 10^{6}$
8	21,5	51,1	33,9	0,77	0,658	0,646	$17{,}66 \cdot 10^{-6}$	$1{,}577 \cdot 10^{6}$
9	20,5	51,9	37,9	0,86	0,731	0,666	$21{,}02 \cdot 10^{-6}$	$1{,}585 \cdot 10^{6}$

Tabelle 13
Eigenschaften der bei 20 at Filtrationsdruck aus NaCl-haltigen Suspensionen gebildeten Filterkuchen (Filtrationszeit = 60 Min.)

a) Meßergebnisse

Nr. Suspension	T °C	Q cm³	V_K cm³	l cm	b	$\bar{\varepsilon}$	$\bar{k}$ Darcy
3	22,5	38,8	20,1	0,45	0,518	0,585	$2{,}71 \cdot 10^{-6}$
3	21,5	38,7	21,9	0,50	0,566	0,608	$2{,}99 \cdot 10^{-6}$
4	22,5	48,4	21,0	0,47	0,435	0,534	$3{,}51 \cdot 10^{-6}$
5	24,0	53,3	30,2	0,68	0,567	0,611	$5{,}37 \cdot 10^{-6}$
5	25,0	55,9	27,7	0,63	0,496	0,574	$5{,}07 \cdot 10^{-6}$
6	23,0	55,4	26,0	0,59	0,470	0,554	$4{,}95 \cdot 10^{-6}$
6	23,0	54,1	30,7	0,69	0,568	0,603	$5{,}71 \cdot 10^{-6}$
7	24,5	62,5	33,8	0,76	0,541	0,599	$7{,}36 \cdot 10^{-6}$
7	24,0	58,2	31,9	0,72	0,548	0,602	$6{,}28 \cdot 10^{-6}$
8	20,0	58,4	35,3	0,80	0,605	0,637	$7{,}72 \cdot 10^{-6}$
8	25,0	61,3	33,8	0,77	0,552	0,605	$7{,}04 \cdot 10^{-6}$
9	26,5	64,0	42,0	0,95	0,657	0,645	$8{,}95 \cdot 10^{-6}$
9	25,0	63,2	35,0	0,79	0,554	0,604	$7{,}59 \cdot 10^{-6}$

b) Mittelwerte

Nr. Suspension	b	$\bar{\varepsilon}$	$\bar{k}$ Darcy	S cm⁻¹
3	0,542	0,596	$2{,}8 \cdot 10^{-6}$	$3{,}05 \cdot 10^{6}$
4	0,435	0,534	$3{,}5 \cdot 10^{-6}$	$2{,}04 \cdot 10^{6}$
5	0,531	0,531	$5{,}2 \cdot 10^{-6}$	$2{,}19 \cdot 10^{6}$
6	0,519	0,578	$5{,}4 \cdot 10^{-6}$	$2{,}02 \cdot 10^{6}$
7	0,544	0,600	$6{,}8 \cdot 10^{-6}$	$1{,}99 \cdot 10^{6}$
8	0,578	0,621	$7{,}3 \cdot 10^{-6}$	$2{,}12 \cdot 10^{6}$
9	0,606	0,624	$8{,}3 \cdot 10^{-6}$	$2{,}04 \cdot 10^{6}$

mit dem Salzgehalt monoton ansteigt, scheint die Porosität bei einem Chloridgehalt im Filtrat von ca. 5 g/l ein Minimum aufzuweisen, das noch durch weitere Messungen näher zu untersuchen wäre.

Die nach der Kozeny-Gleichung berechneten Oberflächen S zeigen ein interessantes Verhalten (Abb. 7). Bei konstantem Druck ändern sich die Kozeny-Oberflächen kaum mit dem Elektrolytgehalt, sofern dieser höher ist als ca. 8 g Chlorid/l Filtrat. Dies bedeutet, daß die Kozeny-Beziehung für die Filterkuchen aus salzreichen Suspensionen gut erfüllt ist: für diese Filterkuchen nimmt die Permeabilität mit der Porosität in derselben Weise zu, wie es die Kozeny-Funktion verlangt. Entsprechend den Erörterungen des vorigen Abschnitts wird man dies so interpretieren dürfen, daß mit steigendem Elektrolytzusatz die Größe der den Filterkuchen

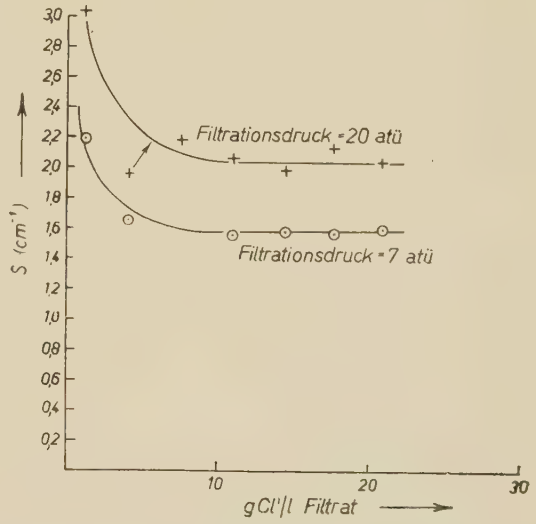


Abb. 7. Nach der Kozeny-Formel berechnete spez. Oberfläche S der bei 7 und 20 at Filtrationsdruck aus Suspensionen verschiedenen *NaCl*-Gehaltes hergestellten Filterkuchen

Tabelle 14
Eigenschaften der bei 60 at Filtrationsdruck aus NaCl-haltigen Suspensionen gebildeten Filterkuchen (Filtrationszeit = 60 Min.)

Nr. Suspension	T °C	Q cm³	V_K cm³	l cm	b	$\bar{\varepsilon}$	$\bar{k}$ Darcy	S cm⁻¹
3	23,0	45,0	20,4	0,46	0,453	0,546	$0{,}99 \cdot 10^{-6}$	$3{,}98 \cdot 10^{6}$
6	23,0	64,0	36,6	0,83	0,572	0,608	$2{,}69 \cdot 10^{-6}$	$3{,}30 \cdot 10^{6}$
9	23,5	68,8	42,7	0,97	0,621	0,632	$3{,}46 \cdot 10^{-6}$	$3{,}28 \cdot 10^{6}$

aufbauenden Aggregate bis zu einem Maximalwert zunimmt, der bei einem Salzzusatz von ca. 10 g/l Suspension erreicht ist. Weiterer Salzzusatz verändert die Größe der Aggregate nicht mehr. Wohl aber steigt die Porosität der aus diesen Aggregaten von etwa konstanter Größe aufgebauten Filterkuchen mit steigendem Elektrolytgehalt, d. h. der Ton des Filterkuchens vermag bei konstantem Druck um so mehr flüssige Phase an sich zu binden, je elektrolytreicher die Suspension ist.

Vergleicht man die Eigenschaften der bei verschiedenen Drucken aus derselben Suspension gebildeten Filterkuchen, so findet man auch hier den im vorigen Abschnitt untersuchten Einfluß des Filtrationsdrucks auf die Größe der Aggregate im Filterkuchen. Je höher der Druck ist, desto größer ist die Kozeny-Oberfläche S, d. h. desto stärker dispergiert sind die den Kuchen aufbauenden Teilchen. Dies drückt sich in der mit dem Druck abnehmenden Permeabilität aus.

Man wird auch für diese Versuchsreihe aus der Struktur der Filterkuchen auf den Aufbau der ursprünglichen Suspension schließen dürfen, d. h. man wird die in den Filterkuchen beobachtete Aggregation mit der Flockung der Suspension durch den Salzzusatz in Zusammenhang bringen dürfen. Die Abb. 7 dürfte dann ein qualitatives Bild von der Aggregatbildung in der Suspension unter dem Einfluß des flockenden Elektrolytzusatzes geben. Demnach sollte bei einem Salzzusatz von ca. 10 g *NaCl*/l Suspension = 27 mg *NaCl*/*g* Ton (entsprechend einem Chloridgehalt von ca. 8 g Chlorid/l Filtrat) ein gewisser Endzustand der Aggregatbildung durch Flockung erreicht sein.

Abb. 8. Scheinbare Viskosität (Stormerviskosimeter, 600 U/min) von Suspensionen verschiedenen *NaCl*-Gehaltes

Zu einem ähnlichen Schluß führt die Betrachtung der Viskosität der mit verschiedenen *NaCl*-Mengen versetzten Suspensionen. In der Abb. 8 sind die mit dem Rotationsviskosimeter nach Stormer gemessenen scheinbaren Viskositäten der Suspensionen für 600 U/min in Abhängigkeit vom Chloridgehalt des Filtrates dargestellt. Man entnimmt dieser Kurve, daß die durch den Salzzusatz bewirkten Veränderungen in der Suspension bei einer Chloridkonzentration von ca. 8 g/l Filtrat beendet sind. Weiterer Salzzusatz ist fast ohne Wirkung.

6. *Die Abhängigkeit der Filtration vom Tongehalt der Suspension*

Um den Einfluß der Tonkonzentration auf den Verlauf der Filtration und die Eigenschaften des Filterkuchens zu prüfen, wurden die in der Tab. 15 zusammengestellten Suspensionen bei 7 und 20 at Filtrationsdruck untersucht. Die Ergebnisse sind in den Tab. 16 und 17 dargestellt. Messungen und Berechnungen erfolgten wie im Abschnitt 4 beschrieben; alle Angaben beziehen sich auf eine Filtrationsdauer von 60 Min.

Es zeigt sich, daß der Aufbau des Filterkuchens von der Tonkonzentration der Suspension abhängt. Die Porosität der Kuchen ist bei beiden untersuchten Drucken um so geringer, je höher der Tongehalt des Filtrates ist. Die Permeabilität ist vom Tongehalt nicht so stark abhängig, doch ist eine geringe Abnahme der Permeabilität mit zunehmender Tonkonzentration unverkennbar. Die Menge des in 60 Min. erhaltenen Filtrates nimmt daher mit der Tonkonzentration stärker ab, als man wegen des zunehmenden Verhältnisses Ton:Wasser bei konstanten Filterkucheneigenschaften erwarten würde.

Tabelle 15

Suspensionen mit verschiedenem Tongehalt (Spez. Gewicht und Viskosität der Filtrate entsprechen den Werten der Suspension 1).

Nr. Suspension	Tonkonzentration c	Spez. Gewicht der Suspension (20°) γ_S
10	0,153	1,099
11	0,190	1,128
12	0,229	1,162
13	0,273	1,203
14	0,307	1,233
15	0,346	1,285
16	0,383	1,315

Tabelle 16
Eigenschaften der bei 7 at Filtrationsdruck aus Suspensionen verschiedenen Tongehaltes gebildeten Filterkuchen (Filtrationszeit = 60 Min.)

Nr. Suspension	Tonkonzentration c	T °C	Q cm³	V_K cm³	l cm	b	$\bar{\varepsilon}$	$\bar{k}$ Darcy	S cm⁻¹
10	0,153	24,5	48,4	10,4	0,24	0,215	0,631	$4{,}78 \cdot 10^{-6}$	$2{,}78 \cdot 10^{6}$
11	0,190	23,0	40,4	12,7	0,29	0,314	0,652	$5{,}05 \cdot 10^{-6}$	$3{,}01 \cdot 10^{6}$
12	0,229	23,0	35,9	13,6	0,31	0,379	0,625	$4{,}82 \cdot 10^{-6}$	$2{,}68 \cdot 10^{6}$
14	0,307	23,0	28,4	15,1	0,34	0,532	0,577	$4{,}21 \cdot 10^{-6}$	$2{,}26 \cdot 10^{6}$
15	0,346	23,5	25,5	16,5	0,37	0,648	0,560	$4{,}11 \cdot 10^{-6}$	$2{,}09 \cdot 10^{6}$
16	0,383	24,5	24,6	17,3	0,39	0,704	0,527	$4{,}25 \cdot 10^{-6}$	$1{,}75 \cdot 10^{6}$

Tabelle 17
Eigenschaften der bei 20 at Filtrationsdruck aus Suspensionen verschiedenen Tongehaltes gebildeten Filterkuchen (Filtrationszeit = 60 Min.)

Nr. Suspension	Tonkonzentration c	T °C	Q cm³	V_K cm³	l cm	b	$\bar{\varepsilon}$	$\bar{k}$ Darcy	S cm⁻¹
10	0,153	23,5	54,4	11,8	0,27	0,218	0,636	$2{,}19 \cdot 10^{-6}$	$4{,}14 \cdot 10^{6}$
11	0,190	24,0	47,5	13,0	0,29	0,274	0,614	$2{,}09 \cdot 10^{-6}$	$3{,}88 \cdot 10^{6}$
12	0,229	23,5	41,7	13,8	0,31	0,331	0,584	$1{,}96 \cdot 10^{-6}$	$3{,}40 \cdot 10^{6}$
13	0,273	23,5	36,8	15,3	0,35	0,416	0,565	$1{,}92 \cdot 10^{-6}$	$3{,}15 \cdot 10^{6}$
14	0,307	24,0	33,6	17,3	0,39	0,515	0,568	$1{,}96 \cdot 10^{-6}$	$3{,}16 \cdot 10^{6}$
15	0,346	25,0	30,5	17,6	0,40	0,577	0,530	$1{,}78 \cdot 10^{-6}$	$2{,}74 \cdot 10^{6}$
16	0,383	24,5	27,9	17,6	0,40	0,631	0,494	$1{,}64 \cdot 10^{-6}$	$2{,}49 \cdot 10^{6}$

Die Unterschiede der Filterkuchen weisen auf entsprechende Unterschiede der Suspensionen verschiedenen Tongehaltes. Man erkennt dies wieder am deutlichsten an den Kozeny-Oberflächen S. Die Filterkuchen zeigen um so kleinere Kozeny-Oberflächen, d. h. eine um so stärkere Aggregatbildung, je tonreicher die Suspensionen sind, aus denen sie entstanden. Man wird schließen dürfen, daß auch die ursprünglichen Suspensionen um so stärker aggregierte Teilchen enthalten, je höher die Tonkonzentration ist. Der Grund hierfür dürfte darin zu sehen sein, daß der Grad der Aufteilung der Tonteilchen eine Funktion der verfügbaren Wassermenge ist. Je mehr Wasser zur Verfügung steht, d. h. je verdünnter die Suspension ist, desto kleinere Teilchen sind stabil. Da der Anstieg der Kozeny-Oberfläche bis zur niedrigsten Konzentration anhält, die untersucht wurde ($c = 0{,}159$), dürfte bei dieser Verdünnung die maximal mögliche Dispergierung noch nicht erreicht sein. Die für die Größe der Aggregate offenbar maßgeblichen Volumverhältnisse Wasser:Ton sind für die untersuchten Suspensionen in der Tab. 18 zusammengestellt. Für die Filterkuchen liegt dieses Verhältnis zwischen 1 und 2.

Tabelle 18
Volumenverhältnis Wasser:Ton für die Suspensionen verschiedenen Tongehaltes

Nr. Suspension	Tonkonzentration c	Volumen Wasser / Volumen Ton
10	0,153	14,35
11	0,190	11,08
12	0,229	8,69
13	0,273	6,86
14	0,307	5,81
15	0,346	4,81
16	0,383	4,12

Zusammenfassung

Legt man die einfachste Modellvorstellung zugrunde, so ergibt sich für die bei der Filtration einer Tonsuspension in t sec erhaltene Filtratmenge (Q_t) die folgende Gleichung:

$$Q_t = \sqrt{\frac{2\,PF^2}{\eta} \cdot \frac{k}{b} \cdot t}$$

(P = Filtrationsdruck (at), F = Filterfläche (cm²), η = Viskosität des Filtrates (cP), k = Permeabilität des Filterkuchens (Darcy), b = Filterkuchenvolumen/Filtratvolumen). Ist die Tonkonzentration c der Suspension bekannt, so läßt sich aus c und b die Porosität ε des Filterkuchens berechnen. Der Verlauf der Filtration ist gemäß der obigen Gleichung durch die Permeabilität (k) und das spez. Volumen (b) bzw. die Porosität (ε) des Filterkuchens bestimmt.

Die Prüfung der Gleichung mit Suspensionen aus einem natürlichen Ton ergibt, daß die einfache Modellvorstellung nicht genau erfüllt ist. Es nehmen erstens Permeabilität und Porosität der abgesetzten Filterkuchenschichten im weiteren Verlauf der Filtration ab. Zweitens sind Permeabilität und Porosität der Filterkuchenschichten im Augenblick ihrer Bildung um so größer, je dicker der bereits gebildete Filterkuchen ist. Der Filterkuchen ist daher in jedem Augenblick der Filtration nicht homogen; er besteht aus Schichten, deren Porosität und Permeabilität von unten nach

oben zunehmen; außerdem ändert er seine Eigenschaften im Laufe der Filtration. Die aus derAnalyse des Filtrationsverlaufes für bestimmte Zeiten ermittelten Zahlen für Permeabilität und Porosität stellen daher immer nur Mittelwerte dar. Im Verlaufe der Filtration nehmen für längere Filtrationszeiten mittlere Permeabilität und Porosität mit der Zeit zu, so daß die Filtratmengen für längere Zeiten stets etwas größer sind, als man gemäß der einfachen Gleichung und dem anfänglichen Filtrationsverlauf erwarten sollte.

Trotz dieser Komplikationen gibt die einfache Gleichung für die erste Stunde der Filtration und auch für einzelne Abschnitte des späteren Filtrationsverlaufes den Filtrationsvorgang in sehr guter Annäherung wieder.

In mehreren Versuchsreihen wird der Einfluß des Filtrationsdruckes, des NaCl-Gehaltes und der Tonkonzentration der Suspension auf die für 60 Min. Filtrationszeit gültigen Mittelwerte der Permeabilität und der Porosität des Filterkuchens untersucht.

Eine Erhöhung des Filtrationsdruckes vermindert im Druckbereich bis zu etwa 20 at die Permeabilität des Filterkuchens sehr stark, die Porosität weniger. Weitere Druckerhöhung bis 60 at hat eine wesentlich geringere Wirkung. Eine Berechnung der inneren Oberfläche des Filterkuchens aus Porosität und Permeabilität nach der Formel von Kozeny zeigt, daß die Wirkung des Druckes weniger auf eine einfache Kompression als auf eine Zerstörung von Aggregatstrukturen und eine Homogenisierung der Poren im Filterkuchen zurückzuführen ist.

Durch NaCl geflockte Tonsuspensionen bilden Filterkuchen höherer Permeabilität und etwas erhöhter Porosität. Die nach Kozeny berechnete innere Oberfläche der Kuchen nimmt mit dem NaCl-Gehalt ab. Sie ist ein Maß für die durch die Flockung bedingte Aggregatbildung in der Suspension. Die Analyse des Filtrationsvorganges bietet daher eine brauchbare Methode zur Untersuchung der Flockung von Tonsuspensionen.

Im untersuchten Konzentrationsbereich (15—38%) hängen die Eigenschaften des Filterkuchens vom Tongehalt der Suspension ab. Die Porosität nimmt mit dem Tongehalt ab, die Permeabilität verringert sich ebenfalls etwas mit zunehmender Tonkonzentration. Die innere Oberfläche der Kuchen verringert sich mit der Tonkonzentration, da die Aggregatbildung um so stärker ist, je höher die Tonkonzentration ist, d.h. je weniger Wasser als Dispersionsmittel zur Verfügung steht.

Literatur

1) Engelhardt, W. v., Füchtbauer, H., Goldschmidt, H., Naturwissenschaften **39**, 82 (1952).
2) Engelhardt, W. v., Erdöl und Kohle **1952**, in Vorbereitung.
3) Carman, P. C., Discussions Faraday Soc. **1948**, S. 72.
4) Carman, P. C., Journal Soc. Chem. Ind. **69**, 134 (1950).
5) Carman, P. C., Journal Agric. Sci. **29**, 262 (1939).
6) Zuncker, F., Z. Pflanzenernährung, Düng. A **25**, 1 (1932).
7) Terzaghi, C., Engng. News Rec. **95**, 832 (1925).
8) Carman, P. C., Trans. Inst. Chem. Engineers **15**, 150 (1937).
9) Engelhardt, W. v., Pitter, H., Heidelberger Beiträge zur Mineralogie **2**, 477 (1951).

Aus dem Kolloid-Laboratorium der Lehr-Anstalt für Allgemeine und Soziale Hygiene im Hygienischen Institut der Hansestadt Hamburg

Über das kapillare Paradoxon

Von Karl Schultze

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 29. April 1952)

In seiner Abhandlung zur „Theorie der kapillaren Flüssigkeitsformen und ihrer Randlinien seit 150 Jahren" zieht v. Eichborn[1]) auch das sogenannte Paradoxon des hydrostatischen Druckes in den Kreis seiner Betrachtungen. Bei diesem Paradoxon kann in einem Kapillarrohr dessen Weite unterhalb der Flüssigkeitsrandlinie beliebige Maße haben, so daß die fiktive „Oberflächenspannung gleich hohe Flüssigkeitssäulen beliebigen Volumens" halten kann (Abb. 1).

Dieses Paradoxon hört auf eines zu sein, wenn man beachtet, daß für die Bestimmung der Oberflächenspannung das Kapillarrohr nicht nur an der Bestimmungsstelle des Meniskus einen kreisrunden Querschnitt und somit eine kürzeste Benetzungslinie besitzen soll, sondern vielmehr durchgehend von oben bis unten, und infolgedessen auch die minimalste Benet-

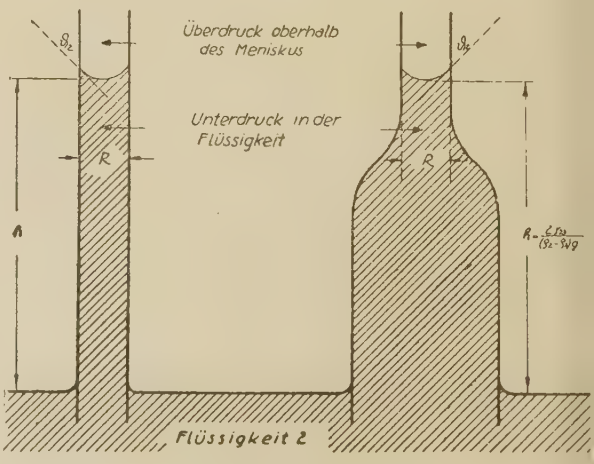


Abb. 1

[1]) v. Eichborn, J. L., Kolloid-Z. **112**, 147 (1949).

zungsfläche. Diese berechnet sich zu etwa 94 mm², wobei die Längen von Höhe oder Radius beliebig sind. Diese konstante Größe der Benetzungsfläche ist, soviel Vf. bekannt, nie beachtet worden, aber darum nicht minder wichtig.

Zwar erhält man, wie ja das Paradoxon zeigt, auch bei Nichtbeachtung dieser Forderung — wohlgemerkt für das angesaugt hängende Volumen — die gleichen Höhen, doch ist das nur deswegen auffallend, weil man glaubt, in dem gleichmäßigen Kapillarrohr (links) einen einwandfreien kapillaren Aufstieg vor sich zu sehen. Das ist aber nicht der Fall. Es ist nämlich ein oft geübtes, aber deshalb nicht etwa einwandfreies Verfahren, um für die Bestimmung der Oberflächenspannung beste Benetzung zu sichern, das Röhrchen erst tiefer zu tauchen, als nachher beobachtet wird. Es geschieht also das gleiche wie mit dem unten weiten Rohr (rechts). Würde man die Benetzung nicht durch Tieftauchen sichern, so würden die Höhen verschieden sein. Praktisch arbeitet man in jedem Falle im paradoxen Gebiet, weil es nicht möglich ist, ein Kapillarrohr mit durchgehend völlig gleichem Querschnitt herzustellen, und man infolgedessen bei sorgfältigen Messungen den Querschnitt erst nachträglich an der beobachteten Meniskusstelle ausmißt. Man hat ja auch die Pflicht, an der Meniskusstelle den Randwinkel zu bestimmen, was naturgemäß sehr selten geschieht.

Beim Paradoxon handelt es sich also nicht um kapillaren Aufstieg, sondern um die maximale „Wasserkapazität", die Flüssigkeit „hängt" an der benetzten Fläche und nicht am Meniskus, wird also auch nicht von der Oberflächenspannung getragen. Vf. hält daher die Einzeichnung des offensichtlich großen Randwinkels ϑ_2 in der Figur von v. Eichborn für unrichtig, und zwar für beide Kapillarröhren, denn wäre sie bei der ebenmäßigen richtig, so müßten die Höhen verschieden sein, wenn auch nur wenig.

Die Oberflächenspannung hemmt stets die benetzende Kapillarbewegung und veranlaßt im Kapillarrohr mit kreisrundem Querschnitt das Minimum der Aufstiegshöhe wie der Benetzungsfläche.

Jede Abweichung vom kreisrunden Querschnitt durchbricht diesen hemmenden Einfluß, denn es wächst die Benetzungsfläche in der Raumeinheit; die Form des Meniskus wird gesprengt und die benetzende Flüssigkeit zieht sich als mehr oder weniger lange Meniskusarme an den stärker gekrümmten Wandbezirken aufwärts. Schließlich stellt der Meniskus nur noch einen kleinen Teil der Flüssigkeitsoberfläche dar, um endlich ganz zu verschwinden, wenn die Flüssigkeitsmenge begrenzt war. Der Meniskus „hält" also gar nicht die Flüssigkeit, sondern die benetzten Wände „halten" sie. Man kann sagen, daß der Meniskus die Flüssigkeit so tief wie möglich hält. Er ist der Zusammenschluß der kürzesten Meniskusarme, die dem jeweiligen $2\,r\,\pi$ entsprechen.

Zur Deutung des Paradoxons ist ferner zu beachten, daß die schräge Wandung, die den Übergang vom weiten zum engen Rohr bildet, auch für sich allein eine erhöhte Benetzbarkeit besitzt. Das ist eines der Ergebnisse, aus Messungen[2]) an Glasplatten und Glasstäben in senkrechter Aufstellung, sowie in einer Neigung um 28°, 45° und 70° Abweichung von der Senkrechten. Bei geneigter Aufstellung tritt nämlich eine Aufspaltung ein und zwar in den Flüssigkeitsanteil, der bei dieser Neigung oben auf der Platte oder auf dem Stab zu liegen kommt, und in den Anteil, der sich im engen Winkel zwischen Glasfläche und planer Flüssigkeitsoberfläche befindet. Diese im Winkel befindliche Flüssigkeit weist (senkrecht gemessen) eine größere Höhe auf als die oben befindliche Flüssigkeit, ferner eine größere Höhe als bei senkrechter Stellung der Platten und Stäbe.

Diese Messungen bestätigen auch eine früher berichtete Beobachtung[3]), nämlich, daß plane Flüssigkeitsoberflächen als benetzbare bzw. benetzte Wand zu gelten haben. Wäre das nämlich nicht der Fall, so würde in rundkörnigem Material, also z. B. Sanden, niemals ein kapillarer Aufstieg zustandekommen.

Am Paradoxon ist also nicht nur der oben enge und unten weite Querschnitt zu beachten, sondern auch die Stellung der Wandung. Die senkrechte Stellung ist kapillar gesehen im Minimum.

E. A. Mitscherlich[4]) betonte bereits 1902, daß in Böden keine senkrechten Wände bestehen, man also die Kapillargesetze nicht ohne weiteres anwenden könnte, und ging bei seinen Untersuchungen über den kapillaren Aufstieg in Böden dazu über, F, die Größe der kapillar mit Wasser bedeckten Oberfläche der festen

[2]) Schultze, K., Kolloid-Z. **62**, 299 (1933).
[3]) Schultze, K., Kolloid-Z. **90**, 292 (1940).
[4]) Mitscherlich, E. A., Landw. Jahr. **1901**, S. 415.

Substanz, also seiner Sande, zu bestimmen. So stellt er unter gleichzeitiger Bestimmung der kapillar gehobenen Wassermenge eine Modifikation der Kapillargesetze auf, in die F eingebaut ist. Diese Größe stellt durchaus das dar, was oben gefordert wurde, nämlich die überlegene Wichtigkeit der benetzbaren Wandfläche oder, anders ausgedrückt, der Anzahl der kapillaren Einheiten in der Raumeinheit.

Mitscherlich hat jedoch, um den Anschluß an die Kapillargesetze herstellen zu können, angenommen, daß man an Stelle des senkrechten Verlaufs der festen Wände den in allen Horizontalschnitten gleich weiten Abstand der festen Wände voneinander benützen kann. Dies ist aber eine unnötige Zurechtbiegung der tatsächlichen Verhältnisse; es bedarf ihrer nicht.

Wenn nun, wie oben gesagt, die plane Flüssigkeitsoberfläche als benetzbare bzw. benetzte Oberfläche anzusprechen ist, so hat das gleiche auch für die Flüssigkeitssäule im engen Oberteil des rechten Kapillarrohres zu gelten, und gilt auch für jedes frühere und spätere Stadium der Kapillarbewegung. Daraus ergibt sich die Differenz zwischen echter Steighöhe und Flüssigkeitskapazität, also hängender Flüssigkeit. Durch Ansaugen oder Übertauchen schafft man höher gelegene, vorher nicht vorhandene Flüssigkeitsoberfläche, die einerseits die hoch gelegenen Kapillarräume verengen, andererseits als benetzbare, „haltende" Kapillaroberflächen in Tätigkeit treten; das eben ist der Fall des sogenannten Paradoxons, wie der des übertauchten, also gut benetzten Kapillarröhrchens zur Bestimmung der fiktiven Oberflächenspannung, schließlich der der bekannten Kapillarwaage von V. v. Lang [5]).

[5]) v. Lang, V. Sitzungsber. d. Wien. Akad. Math. Naturw. Kl. 86 (1882).

Aus den Farbenfabriken Bayer Leverkusen

Ultrarotspektrometrische Methode zur chromatographischen Trennung farbloser Stoffe

Von Herbert Hoyer

Mit 4 Abbildungen

(Eingegangen am 29. März 1952)

Da es zur Zeit keine allgemein anwendbare Beobachtungsmethode für die chromatographische Trennung farbloser Stoffe gibt, muß man sich mit Teillösungen der allgemeinen Aufgabe begnügen, wie eine hier gegeben wird, die auf der fortwährenden Beobachtung passender Ultrarotbanden der zu trennenden Stoffe beruht. Diese Art der Beobachtung ist neuerdings durch die Entwicklung guter automatisch registrierender Ultrarotspektrophotometer möglich geworden. Die vorliegende Arbeit wurde mit dem Doppelstrahlgerät C 21 der Perkin-Elmer-Corporation durchgeführt, das die Messung der Durchlässigkeit von Flüssigkeiten als Funktion der Zeit bei konstant gehaltener Wellenlänge gestattet.

Man verfährt im Prinzip in folgender Weise:

Die Flüssigkeit, die aus einem chromatographischen Rohre ausfließt, wird durch eine Durchflußküvette mit ultrarotdurchlässigen Fenstern (NaCl, CaF_2, KBr, Tl[J, Br]) geschickt. Das Ultrarotspektrometer muß auf eine Wellenlänge eingestellt sein, bei der eine Bande des abzutrennenden Stoffes liegt, und die Durchlässigkeit der abtropfenden Flüssigkeit wird dauernd gemessen. An den Änderungen der Durchlässigkeit kann man Anfang und Ende derjenigen Fraktion des Eluats ermitteln, in der der interessierende Stoff enthalten ist und seine Abtrennung von Begleitern je nach dem Fall vollständig oder teilweise erreichen.

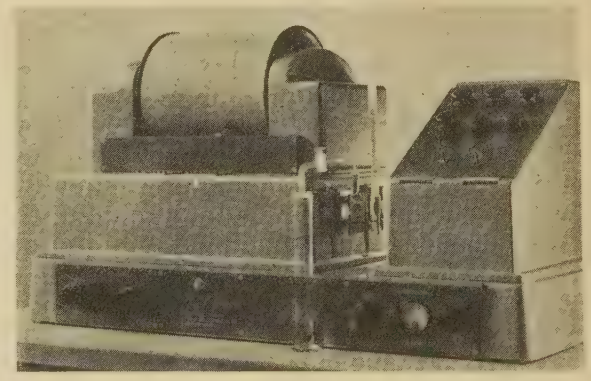


Abb. 1 Doppelstrahlspektrophotometer Modell C 21 der Perkin-Elmer-Corporation mit chromatographischer Einrichtung ohne Verstärker und ohne Stromquelle des Nernststiftes

Als konkretes Beispiel diene die Abtrennung des Benzols vom Cyklohexan, die für den Spektroskopiker praktische Bedeutung hat. Sie wurde an Silikagel in einem Rohr von 75 cm Länge und 2 cm Durchmesser durchgeführt. Daß sich die Trennung auf diese Weise erreichen läßt, war schon bekannt. Das Spektrometer wurde auf das Maximum der Benzolbande bei 14,875 μ eingestellt. Im Gebiet um diese Wellenlänge herum ist Cyklohexan gut durchlässig.

Eine NaCl-Durchflußküvette wurde mit etwas fraktioniert destilliertem Cyklohexan der gleichen Qualität gefüllt, die chromatographisch gereinigt werden sollte und die Durchlässigkeit der Zelle mit dieser Füllung bei 14,875 μ dann eine Weile registriert (gerader unterer Teil der Kurve links Abb. 3). Dann begann die zuerst ankommende Flüssigkeit vom chromatographischen Rohr abzutropfen und in die Zelle zu fließen. Sofort stieg die Durchlässigkeit und zeigte so die Trennbarkeit an. Das ankommende reine Cyklohexan verdrängte das Benzol, und schließlich befand sich eine Zeitlang immer reines Cyklohexan in der Küvette, bis Benzol die chromatographische Säule durchbrach, was am Absinken der Durchlässigkeit erkannt werden konnte (linker oberer Teil der Registrierkurve)[1]). Selbstverständlich braucht man nicht das benzolhaltige Cyklohexan vorzulegen, so daß alles reine Cyklohexan gewonnen werden kann. Ein paar aufeinander folgende Fraktionen des Cyklohexans eines anderen analogen Versuchs wurden auf ihren Benzolgehalt geprüft. Die oberste Kurve der Abb. 3 bezieht sich auf die erste und größte Fraktion, in der enthalten ist, was vor dem Absinken der Durchlässigkeit aus der chromatographischen Säule abtropfte. Dieser Fraktion fehlt die Benzolbande bei 14,875 μ, die bei den folgenden Fraktionen (Reihenfolge von oben nach unten) allmählich herauskommt. Die unterste Absorptionskurve bezieht sich auf die Ausgangssubstanz. Bei der Registrierung ist der Deutlichkeit halber für einige Fraktionen eine andere Linie für 100 % Durchlässigkeit gewählt, so daß sich die Spektren nicht störend überdecken.

Abb. 1 zeigt das Doppelstrahlspektrophotometer der Perkin-Elmer-Corporation mit angesetzter Durchflußküvette und chromatographischem Rohr. In Abb. 4 ist eine Durchflußküvette mit dem notwendigen Glaszubehör sowie die Halterung und die Schliffe einer zweiten andersartigen gesondert dargestellt. Die Glasteile dienen dazu, in der Küvette keine Luftblasen aufkommen zu lassen. Aus dem Hahn oberhalb der Küvette kann Luft entweichen, die beim Einsickern der zu untersuchenden Lösung in das Adsorbens aus der chromatographischen Säule verdrängt wird. Das Ablaufrohr, das im Schliff unten an der Zelle

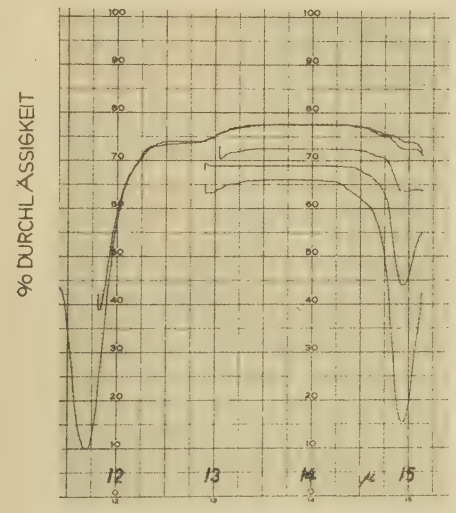


Abb. 2 Cyklohexan- und Benzolbanden (links) (rechts)

[1]) Am rechten Rande des Registrierstreifens wurde die Registrierrichtung umgekehrt.

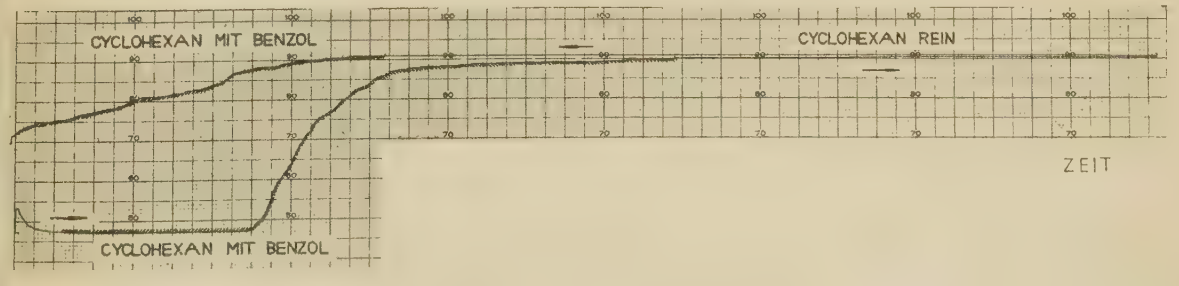


Abb. 3 Registrierkurve der Cyklohexan-Benzol-Trennung

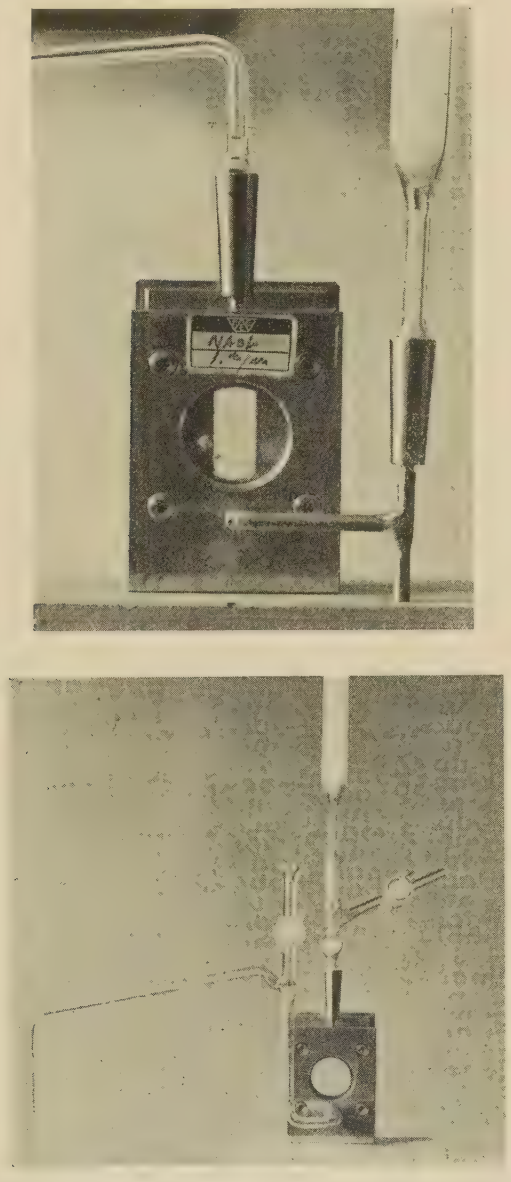


Abb. 4 Durchflußküvetten

gedreht werden kann, verhindert das Absinken des Flüssigkeitsniveaus in der Küvette. Über das Trichterchen am Ablaufrohr läßt sich die Flüssigkeit am Beginn des chromatographischen Versuchs in der Zelle vorlegen. Die zweite nicht vollständig wiedergegebene Zelle hat den Vorteil, daß sich in ihr keine Luftblasen halten können, auch wenn keine Flüssigkeit vorgelegt wird. Sie wird von unten nach oben durchströmt.

Für die beschriebene Trennung wurde eine 1-mm-Zelle benutzt. Sie war durch Anfügung der zwei V2A-Normalschliffe (00) aus einer Zelle hergestellt worden, wie sie zum Perkin-Elmer-Ultrarotspektrophotometer bezogen werden kann. Auf das Arbeiten mit kleinen Mengen wurde kein Wert gelegt. Doch läßt sich die Methode dafür einrichten, wenn man eine Mikrozelle und Kapillarrohr in den Zu- und Ableitungen verwendet.

Eine gewisse Einschränkung der Anwendbarkeit der Methode bedeutet die Forderung, daß die Stoffe, die beobachtet werden sollen, nicht zu langsam wandern dürfen. Ihr Vorteil gegenüber denjenigen Methoden, die die Elektronensprungspektren zur Substanzerkennung ausnutzen[2]), liegt darin, daß sie im Bereich der organischen Chemie hinsichtlich der Erkennbarkeit der Verbindungen wegen Benutzung der Kernschwingungsspektren grundsätzlich an keine molekülstrukturellen Voraussetzungen gebunden ist, so daß sie z. B. auch im Gebiet der aliphatischen Verbindungen anwendbar ist, wenn ein Adsorptionstrenneffekt existiert. Dies ist jedoch keine Frage der Beobachtungstechnik.

Zusammenfassung

Es wird eine Methode zur Beobachtung farbloser Stoffe bei chromatographischen Trennungen angegeben, die auf der Benutzung der Ultrarotspektren beruht. Ein Doppelstrahlspektrophotometer wird auf eine Bande des abzutrennenden Stoffes eingestellt und die Durchlässigkeit des Eluats aus einer chromatographischen Säule unter Verwendung einer Durchflußküvette als Funktion der Zeit registriert. An den Änderungen der Durchlässigkeit läßt sich das Durchbrechen eines Stoffs durch die Säule erkennen, wie am Beispiel Cyklohexan-Benzol gezeigt wird. Die Methode ist auf schnell wandernde Stoffe grundsätzlich beliebiger Struktur, z. B. aliphatische Verbindungen, anwendbar.

[2]) Für die Sichtbarmachung von Stoffen, die im Quarzultraviolett absorbieren, empfiehlt sich die Verwendung eines Bildwandlers mit ultraviolettempfindlicher Photokathode, Quarzoptik, Ultraviolett-Lichtquelle und evtl. Filtern.

Patentberichte

Sieben und Sichten

Von B. Waeser, Elmshorn b. Hamburg

(Eingegangen am 13. März 1952)

I. Allgemeines

Wenn wir dem Bericht über „Mahlen" (1) jetzt einen solchen über „Sieben und Sichten" folgen lassen, dann ist dies technologisch wohlbegründet; da nicht nur genetische Zusammenhänge zwischen beiden Themen bestehen, sondern sich auch gerade in kolloidchemischer Hinsicht gewisse Beziehungen abzeichnen, die zwischen diesem, an sich ziemlich stiefmütterlich behandelten Gebiet und den ganz modernen Entwicklungen der pneumatischen Förderung, der Wirbelschichttechnik sowie der Schwimmaufbereitung von Erzen, Kohle, Rohphosphat, Kalisalzen, Flußspat, Kryolith, Tonen, Organochemikalien usw. bestehen. Daneben gibt es zahlreiche Patente, die sich mit der rein-apparativen Entwicklung im einzelnen beschäftigen, ohne daß sie verfahrenstechnisch wesentliche Fortschritte darstellen. Die nachstehende Arbeit erstreckt sich daher in dieser Beziehung nur auf eine auszugsweise Wiedergabe der neuesten Patente.

II. Theorie und Verfahrenstechnik

Allgemein beschränken sich die neuesten Gesamtberichte (2) lediglich auf kürzere Hinweise, indem sie im wesentlichen nur auf die technischen Methoden eingehen. Das Sedimentieren bzw. Dekantieren im ruhenden, flüssigen oder gasförmigen Medium läßt sich mathematisch noch am leichtesten berechnen. Mit der einsetzenden Strömung dieser Medien sowie mit dem stärkeren Hervortreten von Oberflächenkräften, Benetzungsspannungen, Adsorptionserscheinungen usw. gestaltet sich die Durchforschung immer schwieriger. P. Böttger (3) kommt bei seiner Betrachtung der Windsichtung, der er die Formel von Stokes zugrunde legt, zu dem Schluß, daß die saubere Trennung der in ihren Korngrößen nahe beieinander liegenden Teilchen mit Wasser als Trägermittel grundsätzlich viel schwieriger zu bewirken ist als bei Anwendung von Luft. Die Formel von Stokes ist auch nach den „VDI-Richtlinien für Leistungsversuche an Entstaubern" (4) der umständlicheren Widerstandsgleichung von Oseen überlegen. Die angezogenen, mit einem reichhaltigen Literaturverzeichnis ausgestatteten VDI-Richtlinien sind in vorliegendem Zusammenhang weiter von Interesse, weil sie an Musterbeispielen Leistungsversuche bringen, die an Rauchgasentstaubern mit Kühlern, an Abgaselektrofiltern hinter nach dem Naßverfahren arbeitenden Zementdrehöfen, an einer Hochofengichtgasreinigung mit Desintegrator und Hordenwascher, an ölbenetzten Umlauffiltern für Raumbelüftung sowie an Fliehkraftentstaubern einer Steinkohlenwäsche ausgeführt wurden.

D. A. Smith (5) hat festgestellt, daß die Trennung des Festgutes von der Luft hinter Zyklon-Zerstäubungstrocknern besonders rasch erfolgt und daß nur die feinsten Teilchen in Wirbelsichtern, Schlauchfiltern oder Naßabscheidern zurückgehalten werden müssen. Von K. N. Kettenring, E. L. Manderfield und J. M. Smith (6) wird der Wärme- und Stoffübergang von befeuchteten Silikagel- bzw. Tonerdekörnern (0,35 bis 1 mm Durchmesser) untersucht, die in Luftströmen von 20—40° C schweben. Es ergeben sich Wärmeübergangszahlen, die sehr viel niedriger sind, als die von anderen Beobachtern gefundenen (7). Die Teilchen folgen deutlich den turbulenten Mischbewegungen, wobei hauptsächlich die Rohrmitten der Aufwärts-, die Rohrrandzonen dagegen der Abwärtsbewegung dienen. R. W. Porter (8) hat über eine erste Schallabscheidungsanlage (Ruß aus Rauchgas der Naturgas-Erdöl-Verbrennung) berichtet und E. Banik (9) führt weiter aus, daß sich bei Einwirkung von Schall- bzw. Ultraschallwellen Teilchen von unter 10 μ Durchmesser rasch als Flocken bzw. Tröpfchen von 15—100 μ zusammenballen und bei Fallgeschwindigkeiten um 0,5 Sekundenmetern ohne weiteres abgetrennt werden können. In der Buchveröffentlichung von W. Anselm „Zerkleinerungstechnik und Staub" (10) finden sich Gesichtspunkte zusammengestellt, die speziell bei der Siebsichtung usw. hinter Mühlen wesentlich sind. Seitens der Siebtechnik G. m. b. H., Mülheim/Ruhr, ist ein Buch „Prüfsiebung und Darstellung der Siebanalyse" (11) herausgegeben worden, das eine Reihe wertvoller Hinweise und Daten enthält.

Angefangen von dem bemerkenswerten Beitrag von O. Neunhoeffer (12) gibt es weiter einige wichtige Arbeiten über das Gebiet der Flotation in teils theoretischer, teils praktischer Beziehung. W. Wendt (13) führt in einem Beitrag über die Antimonverhüttung aus, daß die Erze durch Flotation entweder als Sammelkonzentrat oder selektiv als Arsen-Edelmetall neben einem Antimon-Konzentrat angereichert werden. Bei 10—12facher Anreicherung betragen die Mindestausbeuten an Antimon 80 und an Gold 75%. L. A. Roe (14) verweist auf die Trennung von Rohphosphaten und silikatischer Gangart bzw. von Kalisalzen, auf die Anreicherung des Lithium-Natrium-Phosphats aus kalifornischen Salzsolen (von 0,05 auf 20% Li) und auf Verfahren der Zementindustrie. Die Einführung der Luftrührung statt der mechanischen Umwälzung hat die Größe der abtrennbaren Teilchen von 20—40 μ auf 2 μ und weniger sinken lassen. Die Schaumflotation ist daher heute auch auf die Scheidung solcher festen und flüssigen Phasen anwendbar, deren Teilchen von nahezu kolloider Feinheit sind (so daß die gewöhnliche Filtration bei ihnen praktisch versagt). Aus solchen Gründen ist die Aufbereitung feiner Tone oder Porzellanerden und die Verarbeitung äußerst fein verteilter Adsorptionssysteme (z. B. Gold an Aktivkohle, Chrom, Eisen, Molybdän, Palladium oder Vanadin an Kationenaustauschern) möglich geworden. Die moderne Schaumflotation dient zum Anreichern von Fossilharzen aus bituminösen Kohlen, zum Reinigen von Erbsen, Weizen usw. oder zum Trennen von Mutterkorn und Roggen. Weitere Anwendungsgebiete lassen sich bei der Verarbeitung von Abfällen bzw. Abwässern der Konserven-, Öl-, Fett-, Fleisch-, Milch-, Faserstoff- und Papierindustrie erwarten. Die Arbeit von A. Götte (15) stellt ein wichtiges Beispiel der selektiven Flotation in ihrer Anwendung auf die stark kupferhaltigen Blei-Zink-Erze von Tsumeb dar. Nach Mahlung des Erzes auf 120-Maschen-Feinheit (bisher 200) wird zunächst unter Zusatz von Zinksulfat ein sehr kupferhaltiges Bleimineral ausgeschwommen. Ihm folgt nach späteren Zusatz von Natriumcyanid ein beträchtlicher Anteil von zinkarmen Bleiglanz. Durch Bichromat wird schließlich ein sehr gutes Zinkerzkonzentrat, mit Kupfer nur in Spuren, und ein Bleirückstand (etwa 5% der Aufgabemenge) mit 50% Blei, 7—8% Zink neben 5—6% Kupfer erzielt. Die Kostenersparnis gegenüber älteren Verfahren beläuft sich auf rund 50%.

Nach I. B. Clemmer (16) gelingt die Abscheidung von Kupfersulfidkriställchen aus einem praktisch eisenfreien Nickel-Kupfer-Stein durch Vermahlen in Kalkwasser mit Diphenylguanidin als Sammler. Gebrannter Dolomit läßt sich so karbonisieren, daß nur Magnesiumkarbonat grobkristallin wird, das dann durch Flotation unter Verwendung von Natrium-Palmitat oder -Naphthenat abgetrennt werden kann. Schweflige Säure dient zur Aufbereitung von Bleiglanz-Kupferkies-Vorkonzentraten. Kupfernickel- und Kupferkobalt-Erze lassen sich ohne besondere Schwierigkeiten selbst dann flotieren, wenn gleichzeitig auch Pyrit vorliegt. Die Aufbereitung von Rohphosphaten ist heute für die Industrie von ausschlaggebender Bedeutung und auch für Flußspat sehr wesentlich geworden. Sulfonate sind zur Trennung oxydischer Mineralien, höhere Amine für silikatische Bestandteile geeignet. Karbonyltetrathiodiphosphate sind neue Mittel für die Sulfidflotation. Zur Erklärung der Sammlerwirkungen werden teils chemische Reaktionen, teils physikalische Adsorptionen herangezogen, wobei nicht Ionen sondern Gesamtmoleküle aufgenommen werden sollen. Unter Mitverwendung von radioaktivem Kohlenstoff wird versucht, den Adsorptionsmechanismus von n-Dodecylamin und Laurinsäure quantitativ zu erfassen. O. Neunhoeffer (17) unterscheidet bezüglich des Grenzschichtaufbaues die Ausrichtung der Sammlermoleküle, ihre Fixierung und die Stabilisierung der Grenzschicht. Dabei spielt die Benetzbarkeit eine besondere Rolle. Chemisch kommt die Bildung schwerlöslicher, komplexer oder Doppelsalze in Betracht.

Der Beitrag von R. Zahn (18) führt uns in das Gebiet der Trennung biologischer Substanzgemische mit Hilfe der Molekularflotation, d. h. durch Verschäumung gelöster Stoffe unter Wirkung schaumaktiver Verbindungen. Die innen aus einer Düse austretende Flüssigkeit (von außen strömt Preßgas zu) wird restlos auf ein Fließband aufgeschäumt. Die dort abtropfenden Flüssigkeiten werden getrennt gesammelt. Die oberflächenaktivsten Verbindungen verbleiben unterhalb der Sättigungsgrenze am längsten im Schaum, viskose Substanzen verzögern die Ablaufgeschwindigkeiten (Beispiel: Analyse eines alkalischen Hefeautolysats). — Nach früheren Versuchen des Verfassers vorliegender Arbeit über Ausscheidung von Molke-Vitaminen und Wuchshefen durch Schäumung und oberflächenaktive Zusätze ergeben sich für die Molekularflotation genau so gute Aussichten, wie für die Feinflotation anorganischer Salze oder organischer Verbindungen, über die Ph. Siedler (19) an Hand eines Beitrages von A. Guyer (20) referiert. Um Kaliumchlorid und Natriumchlorid (1:1) zu trennen, sind pro Tonne Salzgemisch 1—5 kg Natriumoleat, dagegen nur 300—750 g Utinal V (= Decylalkoholsulfonat) nötig. Auch andere Alkalisalze lassen sich unter Verwendung ähnlicher Mengen Utinal V trennen, während man für Erdalkalisalze (z. B. Bariumchlorid/Bariumnitrat) 200 g/t und für Alkali-Erdalkali-Salze nur 30—200 g/t braucht. Bei der Trennung von organischen, hydrophoben Stoffen, für die z. T. Randwinkelmessungen durchgeführt wurden, dienen Natriumoleat, Utinal V, Utinal HC (= Duodecylalkoholsulfonat) oder Utinal L (= Oktadecylalkoholsulfonat) als Hilfsstoffe, um z. B. die Gemische Naphtalin-Phthalsäure, Salizylsäure-Oxalsäure, Azetanilid-Pentaerythrit aufzuarbeiten (Konzentrate von 93—97% in Ausbeuten von 88—94%). R. Bachmann (21) hat bei Versuchen mit gesättigten, wäßrigen Lösungen von Alkali- und Erdalkalisalzen und normalen, primären Aminen als Sammlerschäumer festgestellt, daß die Flotierbarkeit der Salze nicht von ihren chemischen, sondern nur von ihren kristallstrukturellen Eigenschaften abhängen kann. Die Kristallgitter der Salze und der Sammler müssen für eine gerichtete Adsorption größenmäßig übereinstimmen (Gitteranalogie). Die Sammlerintensität soll größer sein als die Hydratationswärme. Der Sammler wird an der Salzoberfläche durch Anlagerungskomplexe fixiert, die man sich als sehr lockere, instabile, chemisch-physikalische Verbindungen vorzustellen hat. Nach J. H. Schulman (22) ist bei der selektiven Flotation das Zueinanderpassen der Gitterabstände der Metalle bzw. Erze und der Molekulargrößen der Flotiermittel (Seifen, Sulfonate von Alkylen und Arylen, Xanthogenate und quaternäre Ammoniumbasen) von ausschlaggebender Bedeutung. Der Aufbau von Hydroxydschichten auf den Metallen oder Erzen ist wesentlich. Den Ausführungen von W. Finn (23) über die Zusammenhänge zwischen dem strukturellen Feinbau der Stoffe und ihrem Verhalten bei der Schwimmaufbereitung ist u. a. zu entnehmen, daß Graphit (graphitische Verkokungsprodukte, anthrazitische Kohle), Molybdänglanz, Schwefel, Talk, Jod, Arsenik, Edelmetalle und gewisse Kohlensorten leicht mit neutralen Kohlenwasserstoffen flotieren. Blattspalter-Mineralien und Silikate erfordern polare Sammler. Faserspalter (Asbest) flotieren leicht. Für Sulfiderze (Glanze und Kiese) empfehlen sich Xanthate.

Einzelheiten über die bereits erwähnte Flotationstrennung von Roggen-Mutterkorn-Gemisch werden aus Australien berichtet (24). Durch Aufschwimmen in 18%iger Kochsalzlösung trennen sich die schwereren Roggenkörner von leichterem Stroh- und Mutterkorn, das dann systematisch in Emulsionen aus Paraffinöl-Natriumoleat sowie aus Terpentinöl weiter flotiert wird. G. Salzmann (25) bringt Einzelheiten einer Sinkschwimmanlage für Blei-Zink-Erze. H. Stratmann (26) zieht einen wirtschaftlichen Vergleich zwischen Setz- und Zyklonwäsche bei der Aufbereitung von Rohfeinkohle (0,5—10 mm). Letztere erweist sich als überlegen. Die Unkosten belaufen sich für normal verwachsenes Gut auf DM 0,18/t bzw. für stark verwachsene Kohle auf bis zu DM 0,60 oder 0,70/t.

III. Patentüberblick und apparative Neuerungen

Zugrunde gelegt sind für Siebe und Sichter vor allem verschiedene Gruppen der Patentklasse 50 bzw. für Flotationsverfahren diejenigen der Klasse 1.

A. Patente. Das DRP 188162/1906 erstreckt sich in Ergänzung des DRP 173095/1904 auf die Kombination von Zerkleinerung und Siebung, wobei die Antriebe voneinander unabhängig sind. Im DRP. 395726/1922 findet sich die Kombination einer Schlagkreuzmühle mit einem Windsichter. Das DRP 631793/1932 beansprucht eine Mahlanlage mit Schlägermühle und Windsichter, in der die Luft bzw. die Trockengase unter Überdruck stehen. Auf die Vereinigung einer Mühle mit reibeisenartig gelochten Sieben bezieht sich das DRP 388648/1921. Auch im DRP 411677/1923 ist die Vereinigung einer Schlägermühle mit einer Siebkonstruktion beschrieben. Das DRP 358089/1919 ist insofern eigenartig, als es den Windsichter unmittelbar in den Mahlraum einordnet. Eine Kugelmühle mit angeschlossener Siebvorrichtung wird im DRP 199819/1907 beansprucht, während das DRP 610309/1933 die Kombination einer Trommelmühle mit einem Windsichter betrifft.

Schon im DRP 1959/1877 ist ein Sichtzylinder mit intermittierender Beschüttung beschrieben. Aus einer Vielzahl von Patenten, die mehr oder weniger komplizierte Siebmaschinen betreffen, seien als Beispiele die DRP 4734/1878, 32640/1885, 49894/1889, 98903/1897 und 727101/1940 herausgegriffen. Aber auch andere Untergruppen der Patentklasse 50 enthalten zahlreiche Sieb-Sichter-Konstruktionen, für die die DRP 1277/1877, 4027/1877, 32749/1885, 729662/1940, 739744/

1939 und 750374/1942 als Grenzbeispiele angeführt seien. Die Vereinigung der Entstaubung mit der Zerkleinerung wird bereits vom DRP 658/1877 beansprucht und bildet weiter den Gegenstand sehr vieler und verschiedenartiger Patente, die jedoch in den meisten Fällen durch die fortschreitende Entwicklung der Technik längst überholt sind. Im DRP 173808/1904 findet sich ein Rostkammersystem beschrieben. Das DRP 293026/1915 bezieht sich auf ein normales Luftfilter und das DRP 388649/1922 auf eine Prallblechkammer. Auf Elektrofilter soll im Rahmen dieser Arbeit nicht eingegangen werden, da sie lediglich eine Sonderausführungsform von Abscheidern betreffen, die nicht in allen Fällen anwendbar sind. Schaltungen von solchen Reinigern werden z. B. im DRP 496049/1924 geschildert. Ein Staubabscheider mit dem Strom entgegengerichteten Druckluftschichten bildet den Inhalt des DRP 503664/1929. Ein Umlauffilter wird im DRP 611902/1935 angegeben und die Aufteilung in Vorabscheider bzw. dahinterliegende Einzelabscheider im DRP 707893/1936 beansprucht.

Als erste Beispiele für Flugstaubkammern (mit Querwänden und dünnen Plattensystemen) seien die DRP 17513/1881, 20666/1882 und 26006/1883 angeführt. Der Staubsammler nach DRP 133436/1901 zeichnet sich dadurch aus, daß der Staubstrom einen gebrochenen Weg zurücklegen muß, während im DRP 171399/1905 zur Erreichung des gleichen Zweckes drehbare Filterflächen vorgeschlagen werden. Nach DRP 292780/1914 ist es vorteilhaft, die Roststäbe so in Entstaubungskammern einzubauen, daß sie gerüttelt werden können. Eine gemäß DRP 341456/1920 gebaute Staubkammer ist mit Zwischenflächen ausgerüstet. Das DRP 349666/1918 hält es für zweckmäßig, den Gasstrom sich zunächst am Boden ausbreiten zu lassen, damit er dann in Einzelunterteilungen den Kammerraum senkrecht durchströmt. Das DRP 438833/1925 ist bestrebt, ohne Turbulenz zu arbeiten, damit der Staub möglichst ungestört zu Boden fallen kann. Das DRP 532653/1927 bedient sich trompetenförmiger Windungen und das DRP 535313/1930 der Mitwirkung der Schwerkraft bei beweglichen Absetzböden. Nach DRP 612988/1934 werden Harmonikazüge mit Rückschlagklappen in den Staub-Rohrsträngen angeordnet.

Nach Angaben im DRP 39219/1886 soll die Gestalt unten offener Hohlkegel für Staubsammler besonders zweckmäßig sein, während vom DRP 53412/1890 die Schneckenform und vom DRP 189329/1906 ein Schraubenkanal bevorzugt wird. DRP 272252/1913 bezieht sich auf die Fliehkraftentstaubung und das DRP 494107/1928 auf ein Abzugsrohr für Staubzyklone. An das DRP 538137/1930 über einen Staubabscheider mit Drehzylinder schließen sich bis hin zum DRP 750280/1939 sehr viele Patente an, die sich der Fliehkraft als Entstaubungsmittel bedienen. Nach DRP 325990/1918 ist es hinter Schleudermühlen besonders zweckmäßig, die Staubabscheidung in einen Haupt- und einen Nebenraum zu unterteilen. Einzelheiten von Schlauchfiltern werden in den DRP 488718/1928 und 591991/1933 unter Schutz gestellt. Der Inhalt des DRP 642752/1935 ist dadurch besonders interessant, daß er sich u. a. auf eine Kühlvorrichtung bei der Staubabscheidung bezieht. Recht zahlreiche Patente betreffen Einzelheiten der bekannten Bethfilter. Es seien genannt die DRP 47898/1889, 169361/1905, 289036/1914, 654475/1937, 656858/1936, 701213/1939, und DRP 812148/1950. Vom DRP 708986/1939 werden Schlauchfilter mit Gegenluftspülung und vom DRP 737183/1949 Antriebe für Schlauchfilter-Schüttelvorrichtungen beansprucht. — Das DRP 16896/1881 erstreckt sich auf selbsttätige Ventilstellungen an Saugwindreinigern, das DRP 68363/1892 auf ein Filtertuch, das DRP 115329/1900 auf ein Schlauchfilter, das DRP 187568 1906 auf die Bürstenreinigung von Schlauchfiltern und endlich das DRP 231592/1908 auf einen Rahmen für Filterzylinder. Die Anordnung von Kegelgetrieben bei Staubabscheidern bildet den Gegenstand des DBP 814377/1949, während das DBP 811421/1949 einen Zyklonabscheider und die DBP 817238-9/1950 Fliehkraftabscheider betreffen. Im DBP 815846/1949 werden Konstruktionseinzelheiten eines Zylindertrommelfilters behandelt. Das DBP 821313/1950 hält es bei Luftfiltern für praktisch, das Anpressen durch verschiebbare Druckkugeln zu bewirken. Wenn nach DBP 821457/1950 Glaswatte zum Filtrieren von Luft oder dergl. benutzt wird, ist es erforderlich, eine poröse Filterschicht zuzuordnen, um das Eindringen abgeblasener Glasfäserchen in den Luftstrom zu verhüten. Das DBP 806190/1950 bedient sich außen beaufschlagter Schläuche und das DBP 821596/1949 eines Taschenfilters mit Tuchrahmen.

Die sehr große Zahl von Patenten über Flotation schließt es aus, an dieser Stelle eine auch nur einigermaßen vollständige Aufzählung zu geben. Wir begnügen uns daher mit einer Auswahl, die mehr nach verfahrenstechnischen Gesichtspunkten als nach konstruktiven Maßnahmen getroffen ist, weil letztere häufig nur für den Spezialisten von Bedeutung sind. Viele Jahre hindurch beziehen sich die Patente sämtlich auf die Aufarbeitung von Erzen und erst später treten andere Mineralien und Kohle in den Brennpunkt des Interesses. Das Schwergewicht liegt für die Patente in den meisten Fällen bei den Zusätzen, die gewählt werden, um eine ungestörte Schaumtrennung zu erzwingen. Solche Zusätze sind nach DRP 163750/1904 Fettsäuren, nach DRP 226096/1909 angesäuertes Wasser mit Schaumstoffen, nach DRP 229672/1909 Öle, nach DRP 240607/1910 besonders geführte Luftströme, nach DRP 241950 und 268326, beide von 1911, Kohlenwasserstoffe und nach DRP 244445/1911 Phenole oder Kresole. Die DRP 274336/1913 und 639730/1934 ziehen es vor, in Gegenwart von Bichromaten zu arbeiten, während nach DRP 345242/1920 lösliche Sulfide, nach DRP 347749/1920 Azoverbindungen und nach DRP 347750/1920 Thiokarbanalide verwendet werden sollen. Das DRP 355978/1920 arbeitet unter Zusatz von 0,05% Ätzalkali, das DRP 375293/1922 mit Globulinen, das DRP 383766/1920 mit geschwefelten Ölen, das DRP 387835/1920 mit Toluidin und das DRP 387881/1920 mit Xylidin. Das DRP 391851/1921 (412908/1923) ist eines der ersten über Schwimmaufbereitung von Kohle, für die es die Verwendung der Abwässer der Gasreinigung vorschlägt. Das DRP 398307/1922 bedient sich für den gleichen Zweck in Wasser unlöslicher Silikate und das DRP 478065/1920 der Paraffinöle. Voltolisierte Öle benutzen die DRP 379403 und 394193, beide von 1922. Nach DRP 406524/1922 ist es zweckmäßig, die Flotationsmittel in einer Kolloidmühle durchzuarbeiten. Das DRP 442642/1919 erstreckt sich auf Zusatz von Oxyden, Superoxyden, Chromaten oder Manganaten. An den zuerst im DRP 475108/1925 auftretenden Gedanken der Benutzung von Xanthogenaten schließen sich in der Folge bis hin zum DRP 749384/1941 viele ähnliche, nur in Einzelheiten abgewandelte Vorschläge. Hydrosulfite bzw. deren Komplexsalze verwendet das DRP 495704/1928 und Trikresylphosphate das DRP 531572/1928. Nach DRP 554224/1931 sind Salze von Monothiokarbonsäuren besonders wirksam. Im DRP 555921/1930 findet sich zuerst die Anregung, Phosphate unter Zusatz von Reaktionsprodukten aus höheren Fettsäuren und Aminen zu flotieren. Die DRP 558965 und 569136 beide von 1930, flotieren Kryolith unter Zusatz von Alkali- oder Erdalkalisalzen und Leim. Kohlenstoffreie Zusatzmittel, die gleichzeitig Phosphor,

Stickstoff und Schwefel enthalten, sind gemäß DRP 574266/1931 sehr wirksam. Alkohole bzw. Phenole und Schwefelkohlenstoff werden vom DRP 575738/1929 und Alkyldithiophosphate vom DRP 575908/1928 beansprucht. In den DRP 578810/1930 und 647288/1934 findet sich der Vorschlag, Ablaugen von Zellstoff-Anlagen einzusetzen.

Die Benutzung einiger weiterer Zusatzstoffe sei nachstehend in Tabellenform zusammengefaßt:

DRP	272919/1913	Salze des Anilins
„	353725/1920	α-Naphthylamin
„	392120/1920	Seifen
„	569224/1930	Ammoniumsulfid und Sulfite
„	593608/1930	Natriumfluorid
„	598240/1932	Sulfurierte Fettsäuren
„	600863/1933	Naphtensäuren
„	607056/1932	Sojaölschlamm
„	610743/1931	Geschwefelte Ölsäuren
„	614912/1927	Thiokarbonate
„	627158/1934	Salze von Phosphormolybdän- bzw. Phosphorwolfram-Säure
„	638054/1933	Cyanide
„	658760/1936	Teeröldestillate
„	659431/1932	Fettalkoholsulfonate
„	668641/1934	Höhere Alkoholschwefelsäureester
„	670048/1935	Derivate sulfurierter Fettsäuren
„	683678/1938	Derivate von Alkylenoxyden
„	695191/1934	Kieselfluorwasserstoffsäure und ungesättigte Fettsäuren
„	698221/1939	Ungesättigte Fettsäuren
„	700735/1939	Hydroximfettsäuren
„	740875/1941	Kurrolsche Metaphosphate
„	744601/1937	Terpentinderivate
„	745363/1941	Vorlaufsäuren der Paraffinoxydation

Das DBP 800009/1948 bezieht sich auf eine Trennzellenkonstruktion und das DBP 802690/1949 auf Zyklonscheider für die Schwereflüssigkeitstrennung. Gemäß DBP 803531/1949 werden die Scheidebehälter mit einer endlosen Förderkette ausgerüstet. Einzelheiten einer Zyklonanordnung finden sich in den DBP 806123/1949 und 826891/1950. Eine trichterförmige Trennvorrichtung wird vom DBP 811822/1948 beansprucht. Schnecken bilden den wesentlichen Inhalt des DBP 812241/1950. Einzelheiten einer Vorrichtung zur Flotation von Kohle in unstabiler Aufschlämmung werden im DBP 821031/1943 angegeben. Weiter beziehen sich das DBP 826892/1950 auf eine Schleusenanordnung, das DBP 827781/1950 auf eine Zubringervorrichtung, das DBP 828532/1950 auf eine Rinne, das DBP 807262/1950 auf eine Wabenflotationszelle, das DBP 829581/1950 auf eine Zellenbatterie und das DBP 802990/1949 auf eine Rührgefäßanordnung. In Ergänzung zum DBP 802990 erstreckt sich das DBP 834531/1950 auf eine komplette Schwimmaufbereitungsmaschine. Das DBP 800848/1950 arbeitet mit einer rotierenden Flotationszelle. Nach DBP 810146/1941 verwendet man zur Herstellung der Trübe unter Druck gelöstes Gas. Gemäß DBP 829582/1950 ist die Tangentialströmung besonders günstig. Zur Trennung von Kalirohsalzen, wie z. B. Kieserit und Sylvin oder Chlornatrium und Chlorkalium, empfehlen sich bei Innehaltung besonderer Temperaturen Sulfonate oder Schwefelsäureester von zyklischen oder azyklischen Kohlenwasserstoffen (DBP 805271/1949 und 806842/1943). Abgewandelte Stärkeprodukte sind nach DBP 812902/1950 günstig. Vom DBP 800388/1950 wird die Vorbelüftung der Trübe in einer Tiefenzelle beansprucht. In den DBP 800387 und 825831, beide von 1949, wird eine aus einem Trichterbehälter mit besonderem Aufgaberohr bestehende Vorrichtung zur Flotation von Feinkohle bis 10 mm angegeben. Für die Schwimmaufbereitung von Erzen schlägt das DBP 812661/1950 Pyrosulfite, für die von Tonerde das DBP 819231/1950 Fettsäuresulfonate und endlich für die von Ölschiefer das DBP 834833/1942 der jeweiligen Zusammensetzung angepaßte Zuschläge vor.

B. Neukonstruktionen. Das konstruktive Bild ist nicht so vielseitig, wie man nach den vorstehenden Abschnitten eigentlich erwarten müßte, weil es sich bei den Anlagen in vielen Fällen um eine Zusammenfassung von bekannten Grundapparaturen handelt, wobei nur die verfahrenstechnischen Maßnahmen besondere Kennzeichen bilden. Es mag daher hier genügen, unter Hinweis auf einige mehr allgemeine Berichte (27) einen ganz kurzen Überblick über einige Fortschritte zu geben. Die Alpine A. G., Augsburg, hat einen Mikroplex-Sichter herausgebracht (28), der nach dem Spiralsichtverfahren von K. Wolf und H. Rumpf (29) arbeitet. Er zeichnet sich vor allem dadurch aus, daß die Trennung völlig nach genau vorausbestimmbaren Gleichgewichtsbedingungen erfolgt. Eine Dimensionierung für die jeweilige Trennaufgabe ist daher ohne vorherige Versuche mit Sicherheit möglich. Die z. Zt. gebauten Typen haben Sichtraumdurchmesser von 132, 400 und 800 mm. Eine Spezialform dient zur Verarbeitung stark klebender Stoffe, wobei das Weitkammerprinzip sowohl für das Auffangen der groben als auch der feinen Teilchen dient. Die erreichbaren unteren Trenngrenzen betragen 1—2 μ und die höchsten Durchsatzleistungen bis zu 5 Stundentonnen. Seitens der Hermann Bauermeister G. m. b. H., Hamburg-Altona (30), werden besonders vollständige Mahl-Sichtanlagen ausgeführt, deren Sichter keinem nennenswerten Verschleiß unterworfen sind und die die Erzeugung eines ständig gleichbleibenden Mahlgutes gewährleisten. Zu derartigen Vollanlagen gehören außer den Mühlen und den Sieb- oder Sichtmaschinen selbstverständlich auch noch die Staubfilter, die Transportelemente und die Aufstellungspodeste. Die Lurgi-Gesellschaft für Chemie- und Hüttenwesen G. m. b. H., Frankfurt/Main, hat als ihr neuestes Arbeitsgebiet die Aufbereitung von Mineralien und Kohle übernommen (31). Ein besonderes Aufbereitungslaboratorium dient zur Prüfung der verschiedensten Verfahren, wie Schwereflüssigkeitstrennung, Flotation usw., zur Aufbereitung von Kohlen, Erzen oder dergl. Auch die Feinklassierung besonders von Sanden im aufströmenden Wasser nach Kamig gehört dazu. Neben der petrographischen Kohlenaufbereitung kommt auch die Feinabsiebung von Kohle, Koks und Erz nach dem Verfahren von Bürstlein in Betracht, dessen Lizenzen die Lurgichemie erworben hat. Über die Wirbelsichter der Walther-Staubtechnik G. m. b. H., Köln-Dellbrück (32), liegen interessante Mitteilungen vor. Es gelingt mit solchen Wirbelsichtern in einer aus wenigen einfachen Teilen bestehenden Apparatur Sichterleistungen von mehreren 100 kg bis 1—2 Tonnen pro Stunde je nach den spezifischen Gewichten und den sonstigen Eigenschaften der Stäube zu erzielen. Die Leistungsfähigkeit des Wirbelsichters beruht auf der Zuhilfenahme von Fliehkräften und auf der besonderen Formgebung des Sichtraumes in Gestalt einer flachen, von ebenen Wänden begrenzten zylindrischen Scheibe. Die Austrittsöffnung für den Luftstrom befindet sich im Zentrum des Sichtraumes, so daß die Bahn eines Staubteilchens spiralig verläuft. Jedes Staubteilchen unterliegt also einerseits der Fliehkraft und andererseits der Wirkung des tragenden Luftstromes. Sonderausführungen für bestimmte Zwecke sind möglich und

Kleinsichter für Laboratoriumszwecke sehr empfehlenswert. Bei dem Walther-Fliehkraft-Zyklonfilter handelt es sich um ein einfaches mechanisches Trokkenentstaubungssystem, das sich besonders bei brüdendurchsetzter Staubluft und bei feuchten Staubarten bewähren konnte. Die Krümmungsbahn der Flugteilchen ist so klein wie möglich festgelegt, um die Schleuderwirkung und damit den Abscheidungsgrad möglichst groß zu machen. Auch die Siebmischmaschinen der Wortmann & Co. G. m. b. H., Witten-Annen, sind in ihrer Ausgestaltung und damit in ihrer Leistung verbessert worden, so daß sie allen Anforderungen genügen, die man an solche Apparaturen stellen kann.

IV. Ausblicke

Es erschien geboten, in den vorstehenden Abschnitten nicht allein die neuen technischen Arbeiten und die Patente zu berücksichtigen, sondern auch gewisse Veröffentlichungen mehr theoretischen Inhalts in gewissem Umfange zu referieren, weil sich in verschiedenen Richtungen Zukunftsmöglichkeiten abzuzeichnen beginnen, bei deren praktischer Verwirklichung die chemische Industrie der engen Mitarbeit der Forschung speziell in kolloidchemischer Hinsicht durchaus nicht entraten kann.

Pneumatische Förderanlagen dienen dem Transport von staubigem, feinkörnigem oder kleinstückigem Gut, das in geschlossenen Rohren fast freischwebend im gasförmigen Medium mitgeführt wird. Es liegt nahe zu vermuten, daß es dabei gleichzeitig zu einer Sichtung kommen kann, die man in Kombination mit der Förderung irgendwie auszunutzen bestrebt ist. Man kann sich von dieser Trennung im technischen Versuch leicht dadurch überzeugen, daß man in ein längeres, z. B. waagerechtes Teilstück der Förderleitung in der Mitte ein genügend feines Längssieb und dann in ihre so entstandene untere Hälfte Entleerungsklappen einbaut. Schaltet man das Teilstück nach einer längeren Betriebsperiode aus, dann kann man durch die Entleerungsklappen Fördergut abziehen, das sich in seiner Zusammensetzung mehr oder weniger von demjenigen unterscheidet, das den Weg in der Leitung bis zum Ende derselben fortgesetzt hat. Auf solche Weise trennt sich z. B. Kalkstickstoff in einen stickstoffärmeren und einen stickstoffreicheren, Staubkohle in einen aschearmeren und einen aschereicheren, Kiesabbrand in einen schwefelärmeren und einen schwefelreicheren oder technisches Natriumsulfat in einen chlorärmeren und einen chlorreicheren Anteil.

Während für die speziellen Verfahrenstypen des flash roasting, d. h. Verarbeitung von Stoffen im Staubzustand, und der fluid catalysts, d. h. Katalyse mit in den Reaktionskomponenten frei schwebenden Kontakten, Sichtungsprobleme insofern keine nennenswerte Rolle spielen, als der freie Fall und die Strömungsgeschwindigkeit die in erster Linie maßgebenden Momente sind, ist das bei den Wirbelschichtverfahren etwas anderes. Diese gehen grundsätzlich (33) von dem Vorbild des Winkler-Generators (DRP 437970/1922 usw.) aus. Das Winklersche Verfahren ist mit seinen vielfachen Anwendungen und hohen Mengenleistungen dadurch gekennzeichnet, daß ein gasförmig von unten einströmendes Mittel die in ihm liegenden festen Reaktionskomponenten in einer Art aufwirbelt, daß sich dieselben wie eine Flüssigkeit in auf- und abwirbelnder Bewegung befinden. Der Druckverlust entspricht dem Gewicht derjenigen Feststoffmenge, die über dem Gaseintritt je Einheit der Grundfläche liegt. Betrachtet man den Fall der Schwefelkiesabröstung in einem solchen Ofen, dann sind die spezifischen Gewichte von Kies und Abbrand immerhin unterschiedlich genug, um einer Trennung im aufsteigenden Röstluftstrom keine unüberwindlichen Schwierigkeiten in den Weg zu stellen, obwohl auch hier Hohlraumbildungen in der Feststoffschicht Störungen bedingen können. Sollen aber z. B. Röstprozesse durchgeführt werden, bei denen Zuschläge oder Sinterungen bzw. die Verhütung von solchen in Betracht kommen, dann ist ernstlich auf Entmischung durch Sichtvorgänge zu achten.

Die Flotation dürfte sich in Zukunft (und außer den bereits oben berücksichtigten Beispielen) weitere Teile der anorganischen wie organischen Technik erobern. Es handelt sich dabei, ohne auf Einzelheiten eingehen zu wollen, nicht allein um Aufarbeitung von sehr armen Erzen, von Phosphaten, Nitraten oder Spaten oder um Ausdehnung solcher Methoden auf Kupferschlackenmehl, Hochofenschlacken oder Thomasmehl, sondern darüber hinaus um eine Trennung von Tonen, Di-, und Triphosphaten, Konversionssalpeter, Gemischen kristallographisch verschiedener Körper oder sogar um Doppelsalze, wie Magnesiumammoniumsulfat bzw. ähnliche. Die Flotation läßt sich bei organischen Verbindungen häufig auch auf Isomere anwenden (Naphtole, halogenierte Derivate usw.). Noch vielseitiger ist hier die „umgekehrte" Flotation. In der allgemein üblichen Anwendung von selektiven Schwimmaufbereitungen hat man es bekanntlich mit geringen Zusätzen von Organochemikalien zu Erzaufschlämmungen, Mineralien, Salzgemischen oder dgl. zu tun. Geht man jetzt z. B. von einer Suspension von reinem Kupferkies oder dergl. aus, in die ein zu trennendes Gemisch von Guanidin und Diphenylguanidin eingerührt wird, dann trennt sich das erstere von dem an die Kupfersulfide gehenden Diphenylguanidin. In ähnlicher Weise (oder mittels Pyrit, Bleiglanz usw.) lassen sich z. B. Harnstoff von Thioharnstoff oder Natriumoleat von Natriumazetat oder dergl. trennen und Xanthate abscheiden. Alkalisalzlösungen lassen sich benutzen, um höhere von niederen Alkoholsulfonaten zu scheiden und so gibt es noch viele technisch bemerkenswerte Problemstellungen, denn auch polymere Kunststoffe dürften sich z. B. auf entsprechende Weise aus ihren Bildungsgemischen ausschwimmen, aus Abfällen und Altmaterial aufarbeiten oder vom Füllgut trennen lassen.

Die in den vorstehenden Abschnitten wiederholt erwähnte Kohlenflotation hat Vorläufer in der gewöhnlichen Kohlenwäsche und in der Aussichtung von Pyrit aus Kohlen. Die systematische Weiterentwicklung hat darüber hinaus zwangsläufig zu Entaschungsverfahren durch Schaumflotation u. U. in Kombination mit Säureeinwirkungen geführt. Solche Ultrareinkohlen mit nur noch 0,5% Asche und entsprechend wenig Schwefelverbindungen, könnten aus vielerlei und nicht zuletzt hygienischen Gründen von allgemeiner Bedeutung werden (34). Die Durchknetung von Kohle in wäßriger Suspension mit Öl unter Zusatz von Alkalien, Türkischrotöl, Isopropylnaphthalin usw. gemäß DBP 800847/802389, beide von 1949, weist auch in dieser Beziehung neue Wege.

Literatur

1) Waeser, B., Kolloid-Z. **126**, 3 (1952).
2) Perry, J. H., Chemical Engineers' Handbook, 3. A. (New York 1950), S. 36—3, 955—64, 1085—91, 1111—3; B. Waeser, Chem.-Techn. Arbeitsgänge u. Apparaturen, 3. A. (Berlin 1950/51), S. 104—7.
3) Böttger, P., Dechema-Monographien **19**, 204 (1951); Chem.-Ing.-Technik **23**, 337—42 (1951); s. a. (32).
4) 2. Ausgabe (Düsseldorf 1949) VDI 2066.
5) Smith, D. A., Chem. Engng. Progress **45**, 701—7 (1949).
6) Kettenring, K. N., E. L. Manderfield u. J. M. Smith, Chem. Engng. Progress **46**, 139—45 (1950).
7) Chem.-Ing.-Technik **22**, 463—4 (1950).
8) Porter, R. W., Chem. Engng. **55**, 3, 100 (1948).

9) Banik, E., Brennstoff, Wärme, Kraft **2**, 83—4 (1950).
10) Anselm, W., (Düsseldorf 1950), 64 Seiten.
11) Jahr 1951, 36 Seiten.
12) Neunhoeffer, O., Grundlagen der Schwimmaufbereitung (Dresden-Leipzig 1948).
13) Wendt, W., Berg- und Hüttenmänn. Monatsh. **93**, 89—92 (1948).
14) Roe, L. A., Chem. Engng. **55**, 96—8 (1948); s. a. (24)
15) Götte, A., Arch. Metallkunde **2**, 185—7 (1949).
16) Clemmer, I. B., Ind. Eng. Chem. **41**, 41—4 (1949).
17) Neunhoeffer, O., Arch. Metallkunde **3**, 360—4 (1949).
18) Zahn, R., Angew. Chem. **62**, 170 (1950).
19) Siedler, Ph., Chem.-Ing.-Technik **22**, 326 (1950).
20) Guyer, A., Chim. et Ind. **62**, 135—42 (1949); Helv. Chim. Acta **25**, 1179—87 (1942).
21) Bachmann, R., Angew. Chem. **63**, 536 (1951).
22) Schulman, J. H., Angew. Chem. **63**, 565 (1951).
23) Finn, W., Angew. Chem. **63**, 568 (1951).
24) Ind. Eng. Chem. **42**, 10 A (1950); s. a. (14).
25) Salzmann, G., Angew. Chem. **63**, 80 (1951).
26) Stratmann, H., Chem.-Ing.-Technik **23**, 385 (1951).
27) Chem.-Ing.-Technik **21**, 426 (1949), **22**, 522 (1950).
28) Achema-Jahrbuch 1951/2, S. 122.
29) Wolf, K. u. H. Rumpf, ZdVDI, Beih. Verfahrenstechnik (S. 29—36, (1941).
30) Achema-Jahrbuch 1951/2, S. 130—1.
31) Achema-Jahrbuch 1951/2, S. 196—7.
32) Dechema-Monographien **19**, 204 (1951); Chem. Ing.-Technik **23**, 337—42 (1951); s. a. (3).
33) Chem.-Ing.-Technik **24**, 57—109 (1952).
34) Colliery Engng. **28**, 25—7 (1951).

Bücherbesprechungen

Lumineszenz, Ergebnisse in Physik, Chemie und Biologie. Von Fritz Bandow-Mannheim. 255 Seiten mit 80 Abb. (Stuttgart 1950, Wissenschaftl. Verlagsges.) Preis: geb. 26,— DM.

Das Buch „Lumineszenz, Ergebnisse und Anwendungen in Physik, Chemie und Biologie" von Fritz Bandow, geht vom Experimentellen aus in die Vielfalt der Erscheinungen und Zusammenhänge über den engeren Rahmen eines physikalischen Teilgebietes hinaus in weitere Bereiche der Naturwissenschaften wie Physik, Chemie, Kolloidchemie, Biologie, Medizin, Mineralogie und Technik. Dadurch müßte das Buch eigentlich sehr umfangreich werden. Der Autor versteht es aber sehr geschickt, dem Leser in knapper, klarer Darstellung das Wesentliche verständnisvoll nahe zu bringen und ihn für ein weiteres, tieferes Eindringen zur Originalliteratur hinzuführen. die sehr ausgiebig und vielseitig berücksichtigt ist. Leider ist das Inhaltsverzeichnis außerordentlich spärlich. Man sollte meinen, daß das Buch aus allen Kreisen der Naturwissenschaft Leser finden wird. Es ist durchaus persönlich geschrieben, ungemein vielseitig, anregend und lebendig. Seine Bedeutung liegt auch in der Wertung der neuesten, in die verschiedensten Gebiete der Naturwissenschaft und Technik vordringenden richtunggebenden Experimente. Der Autor schöpft aus eigener Erfahrung und bevorzugt, wie er selbst sagt, seine eigene Arbeitsrichtung. Es sind vorwiegend Lumineszenzen in kondensierten Systemen behandelt. Auch die vielseitige Anwendung der Lumineszenz kommt in dem Buch gut zur Geltung. Ein kurzer Überblick über den Inhalt gibt am besten einen, wenn auch nur ganz groben, Umriß über die in dem Buch behandelten Probleme.

Im Kapitel I (13 Seiten) sind die Regel von Stokes, Energiestufen und andere Hauptfragen der Lumineszenzforschung enthalten. — Kapitel II (22 Seiten) bringt Diskussionen über experimentelle Meßverfahren. — Kapitel III (30 Seiten) Fluoreszenzspektren, Linienfluoreszenz der seltenen Erden, Spiegelsymmetrie von Absorption und Emission, organische Moleküle, angewandte Fluoreszenzanalyse. — Kapitel IV (34 Seiten) Fluoreszenz und Fluoreszenzlöschung, Quantenausbeute, Energiewanderung und -austausch, Beziehung der Fluoreszenz organischer Moleküle zu Konstitutions- und Umgebungsbedingungen, angewandte Fluoreszenzphotometrie. — Kapitel V (35 Seiten) Abhängigkeit der Lumineszenz vom Zustand organischer Moleküle, Aggregatzustand, Adsorption, Polymerisation, Fluoreszenzmikroskopie, organische Phosphoreszenzzentren. — Kapitel VI (55 Seiten) anorganische Phosphore und ihre Anwendung. — Kapitel VII (22 Seiten) Lumineszenzerregung durch besondere Strahlenarten wie Elektro-Röntgenstrahlen-, α-Strahlen- usw. Anwendung. — Kapitel VIII (26 Seiten) Lumineszenz und Photochemie, Einfluß von Sauerstoff auf die Lumineszenz, photodynamische Wirkung, Fluoreszenz des Chlorophylls in der lebenden Pflanze, Chemilumineszenz.

H. Kautsky-Marburg/L.

Biochemie der Gärungen. Von Hugo Haehn-Berlin. 499 Seiten mit 44 Abb. und 4 Tafeln. (Berlin 1952, Verlag Walter de Gruyter). Preis: geb. 64,— DM.

Das Buch bringt insofern mehr, als der Titel erwarten läßt, als es einen großen Teil des Gesamtgebietes der Biochemie behandelt. Insbesondere ist ein Zentralproblem des Stoffwechsels, nämlich der Kohlehydratabbau durch die lebende Zelle in Form von Atmung und Gärung und ihr gegenseitiger Zusammenhang, nach den neuesten Forschungsergebnissen ausführlich beleuchtet. Nachdem der größte Teil der technisch durchgeführten Gärungen (Bier, Sprit, Wein, Preßhefe) durch Hefe bewerkstelligt wird, ist der Chemie, Biochemie und Physiologie der Hefe ein breiter Raum gewidmet. Darüber hinaus werden auch die Bakterien- und Schimmelpilzgärungen nach wissenschaftlichen und technischen Gesichtspunkten behandelt, während ein gedrängter Überblick über die Flora der Gärungen dem Hauptteil des Werkes vorangestellt ist. Der Text ist klar und übersichtlich angeordnet, leicht verständlich abgefaßt, berücksichtigt überall den heutigen Stand des Wissens und behandelt selbst schwierige Probleme in einer anerkennenswerten pädagogischen Form. Das Buch kann als ausgezeichnete Einführung Studierenden der Naturwissenschaften und der Gärungsgewerbe, Technikern, Gärungsbiologen und Chemikern bestens empfohlen werden.

H. Lüers-Rottach-Egern

Referate

II. Chemie und Mineralogie

a) Physikalische Chemie

Graf, L.-Stuttgart, **Das Lamellenwachstum der Kristalle. I. Experimenteller Teil. II. Der Wachstumsmechanismus der Kristalle fern vom Phasengleichgewicht.** (Z. Metallkde. **42**, 336, 401, 1951). (17 S.)

Über die bisher vorliegenden Beobachtungen der lamellaren Struktur der Kristalle wird ein Überblick gegeben. Ergänzende Versuche zeigten, daß diese Lamellenstruktur auch bei sehr rasch erstarrten Metallen und Salzen unabhängig von der Kristallstruktursymmetrie in ausgeprägter Form auftritt. Auch die in ihrer Schmelze gewachsenen vergröberten Dendriten hochsymmetrischer Salze und Metalle weisen eine ausgeprägte Lamellenstruktur parallel zu den dichtest besetzten Netzebenen auf. Bei dieser Lamellenstruktur handelt es sich daher um eine grundsätzliche, mit dem Wachstumsmechanismus der Kristalle verbundene Erscheinung, wobei die Grenzflächenenergie eine sehr wesentliche Rolle spielt. Dies geht auch daraus hervor, daß sich bei Gold die beobachtete Lamellendicke aus der Grenzflächenspannung fest/flüssig und der kritischen Schubspannung am Schmelzpunkt errechnen läßt. Unter Berücksichtigung der Grenzflächenenergie nimmt der wachsende Keim in seiner Schmelze zunächst Kugelform an, bis nach Erreichen einer bestimmten, definierten Größe des Kugelkristalls der Einfluß der Grenzflächenspannung überwunden ist und der Kristall in eine andere Form hineinwachsen kann. Das weitere Wachsen hängt nun davon ab, ob es sehr nahe am Phasengleichgewicht und damit extrem langsam oder sehr fern vom Phasengleichgewicht und damit extrem schnell erfolgt. Im ersten Fall bildet sich aus der Kugel ein ebenflächig begrenzter Kristall (tangentiales Flächenwachstum nach Kossel und Stranski), während im zweiten Fall unter vertikalem Flächenwachstum eine Lamelle oder ein Dendrit entsteht. Die Lamelle wächst zum makroskopischen Kristall in der Weise, daß sich auf einer vorhandenen Lamelle ein räumlicher Keim bildet, der von der Kugelform zur Lamelle auswächst. Dies wird durch die Unterlage katalytisch beschleunigt, so daß auch hochsymmetrische Kugelkristalle lamellar auswachsen. — Bei hochsymmetrischen Kristallen erfolgt ein lamellares Wachstum erst, wenn sie aus den dünnen Ästen und Zweigen zu einem vergröberten Dendriten zusammengewachsen sind, an dem die dichtest belegten Netzebenen mehr und mehr in Erscheinung treten. — Wahrscheinlich ist die Wachstumslamellenstruktur identisch mit der sog. Mosaikstruktur des gegossenen, d. h. in seiner Schmelze gewachsenen Kristalls.

F. Peters (Hagen)

Manecke, G.-Dahlem, **Trennung von Ionen in Ionenaustauschsäulen durch Ionophorese.** (Naturwiss. **39**, 62, 1952). (2 S.)

Andeutung einer Methode zur Trennung verschieden beweglicher Kat- und Anionen mittels eines durch die Austauschersäule geschickten Gleichstroms von 120 V und 5 bis $20 \cdot 10^{-3}$ A.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Jaenicke, L.-Marburg, **Die Papierelektrophorese von Zuckern und Zuckerderivaten.** (Naturwiss. **39**, 86, 1952). (1 S.)

Beschreibung einer Methode, die Hexosen und Pentosen als komplexe Borate papierelektrophoretisch zu trennen; daneben wurde die Apparatur von F. Turba und H. J. Enenkel (ibid. **37**, 93, 1950) angewandt. — Weitere Mitteilungen betreffen die Trennung von Ribosiden als komplexe Borate (zusammen mit I. Vollbrechtshausen, ibid. **39**, 86 [1950], und K. v. Dahl, ibid. 87).

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Ströbel, G.-Tübingen, **Doppelbrechungsänderungen bei der aktiven Kontraktion des Fasermodells (aus Kaninchen-Psoas).**-(Z. Zellforsch. **7b**, 102, 1952). (7 S.)

Bei der Verkürzung sinkt die Gesamt- wie die Eigendoppelbrechung und bleibt die Formdoppelbrechung außer bei Nebenreaktionen wie in Alkohol sonst in den Imbibitionsmedien unverändert, d. h. die Kontraktion des Muskels beruht auf der der einzelnen Proteinstäbchen.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

v. Kerékjártó, B.-Tübingen, **Der Gültigkeitsbereich der Arrhenius-Formel und ihre Bedeutung für die Vorausberechnung der Viskosität von Mischungen zweier Kolloide.**(Z. Naturforsch. **7b**, 94, 1952.) (8 S.)

Benutzt wurden Fadenmolekeln (Kollidon), Eiweißstäbchen (Gelatine, L-Myosin), Fäden aus Eiweißmizellen (Aktin, Aktomyosin) und globuläre Eiweißteilchen (Ovalbumin), an denen bis zu einer relativen Viskosität von 2,5 bis 3 die Bestimmung der Viskositätszahl $Z\eta$ für die Konzentrationsabhängigkeit nach Formeln von Arrhenius, G. V. Schulz und Schulz und Blaschke zutreffend gefunden wird. Bei Kolloidmischungen hängt die relative Viskosität vom Verhältnis der Anteile ab, und zwar rein additiv, wenn die Bestandteile nicht chemisch miteinander reagieren. Bei Mischungen wird ferner eine logarithmische Berechnung unter Umgehen der Viskositätszahl gezeigt. Durch Anwenden der daraus folgenden multiplikativen Abhängigkeit läßt sich bestätigen, daß sich Mischungen von F-Aktin und L-Myosin zu Aktomyosin verknüpfen und nach ATP-Zugabe in die Bestandteile zerfallen, was wichtige Folgerungen für die Muskelphysiologie zuläßt.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Kölbel, H.-Borstel, **Zur Frage der Bestimmung des isoelektrischen Punktes von lebendem Plasma.**-(Z. Naturforsch. **7b**, 117, 1952). (3 S.)

Drawert, H.-Berlin, **Die Bestimmung des isoelektrischen Punktes lebenden Plasmas.** (ibid. **7**, 119, 1952). (3 S.)

Kritische Diskussion auf Einwände Drawerts (ibid. **6b**, 141, 1951) zu früheren Arbeiten Kölbels (ibid. in Bd. **2b**, **3b** und **4b**) durch Stellungnahme der gegenteiligen Auffassungen beider.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Sadhan Basu-Kalkutta, Indien, **Die optischen Eigenschaften von Schellack-Lösungen. Depolarisation des Streulichtes.** (J. phys. coll. Chem. **54**, 1358, 1950). (9 S.)

Die Ergebnisse der Depolarisationsmessungen des transversalen Streulichtes, die an Schellacklösungen verschiedener Konzentration in verschiedenen Lösungsmitteln erhalten werden, können folgendermaßen gedeutet werden: Die Lichtstreuung wird durch eine statistische Schwarmbildung der Moleküle bewirkt; die Größe der statistischen Aggregate hängt von der Konzentration ab. Die Aggregate zeigen anisotropes Verhalten und können mit den zybotaktischen Gruppen in Flüssigkeiten verglichen werden. — In Lösungsmitteln und Lösungsmittelgemischen, die eine polare Gruppe

enthalten, ist das Verhalten übereinstimmend. Bei Vorhandensein zweier polarer Gruppen nimmt der anisotrope Charakter zu.

H. Leugering (Kelheim/D.)

Jaenicke, W., A. Krüger, K. Hauffe-Greifswald, **Modellversuche zum photographischen Entwicklungsprozeß.** (Z. physik. Chem. **197**, 161, 1951). ($17^1/_2$ S.)

Es wird ein elektrochemischer Mechanismus des Entwicklungsvorganges angenommen. Der Bildkeim wird als quasi-Lokalelement angenommen. Die Theorie von Wagner-Trand über die Überlagerung elektrochemischer Teilprozesse wird als Grundlage gewählt. Als Bruttovorgang bei Verwendung eines Eisenoxalat-Entwicklers wird angenommen:

$$n\,Ag\,(\text{Keim}) + Fe^{++} \rightarrow [n\,Ag\,(\text{Keim})\,\acute{e}] + Fe^{+++} \quad (I)$$
$$[n\,Ag\,(\text{Keim})\,\acute{e}] + Ag^{+}\,(z) \rightarrow n + 1\,Ag\,(\text{Keim}) \quad (II)$$

Ag^+ (z) bedeutet ein *Ag-Ion* auf Zwischengitterplatz. — Experimentell wird die Reduktion von *AgBr*-Schichten die anodisch auf *Ag* erzeugt und gegen eine Vergleichselektrode geschaltet werden können, untersucht. Als Entwickler dient Fe^{++}/Fe^{+++}-Oxalat unter Zusatz verschiedener Mengen KBr. Die Lösung wird mit K-Acetat/Essigsäure auf ein p_H von 4—5 gepuffert. Dicke der Schicht etwa 1 μ. Zunächst wird die Reduktionsgeschwindigkeit mit und ohne die mit der Meßelektrode kurzgeschlossene Gegenelektrode aus Silber gemessen. Bei Zuschalten der *Ag*-Elektrode vermindert sich das Potential der Schicht um 30 mV; die Reduktionsgeschwindigkeit nimmt zu. Der Potentialabfall beeinflußt aber nicht die Reduktionsstromdichte. Die direkte Messung der Teilstromspannungskurven ist unmöglich. Für den anodischen Teilvorgang liegt das daran, daß die Elektrode *Ag/AgBr* vom Redoxsystem angegriffen wird, so daß nur die Mischstromspannungskurve gemessen wird. Für den kathodischen Teilvorgang stößt man auf Schwierigkeigen, weil das Silber rasch durch die Schicht wächst und dadurch die innere Grenzfläche rasch vergrößert wird. Einigermaßen reproduzierbare Werte erhält man nur dann, wenn man schnell mißt und die Polarisationszeiten kurz hält. Das Mischpotential wird durch wechselnden KBr-Zusatz stark verschoben. Die Stromstärken nehmen mit der Zeit zu, sind aber bei gleichen Zeiten weitgehend unabhängig vom Mischpotential. Wenn Redox- und Mischpotential eng zusammenrücken (< 50 mV), sinkt die Umsatzgeschwindigkeit ab. Für das Verhalten spricht das Vorliegen eines Grenzstromes. Da er von der Konzentration des Reduktionsmittels abhängt, muß dessen Diffusionsgeschwindigkeit bestimmend sein. Man kann die gesuchten Stromspannungskurven auch bestimmen durch Polarisation der Elektroden durch variablen Gegenstrom. Auf diese Weise wird die wirksame Fläche nahezu konstant gehalten. Durch Umsatz-Zeit-Messungen lassen sich aus den Kurvensteigerungen die Reaktionsgeschwindigkeiten bestimmen. Durch Subtraktion der vom äußeren Strom I verursachten Geschwindigkeit I/F von der gemessenen Reduktionsgeschwindigkeit erhält man für jeden Zeitpunkt die gesuchte Reduktionsgeschwindigkeit. Kombiniert man die errechneten Reduktionsgeschwindigkeiten mit den zugehörigen Mischpotentialen, so erhält man für jeden Zeitpunkt eine Kurve für den anodischen Teilprozeß.

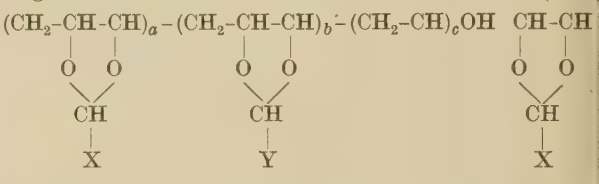
Aus den Versuchen geht hervor, daß die Reduktion über einen Lokalementmechanismus erfolgt, wobei während der Hauptzeit der Reaktion an den anodischen Stellen Grenzstrom herrscht. Auch der Potential-Zeitverlauf stimmt mit dieser Annahme überein. — Die Übertragung der gewonnenen Erkenntnisse auf die photographische Entwicklung ist natürlich zur Zeit nur qualitativ möglich.

P. Fleiter (Leverkusen)

D. M. Mc Queen, D. W. Woodward, **Synthetische farbbildende photographische Kolloide.** (J. am. chem. Soc. **73**, 4930, 1951). ($4^1/_2$ S.)

In der Farbphotographie ist eine der wichtigsten Forderungen die Diffusionsechtheit der Farbkomponenten in der Schicht. Es werden von den Herstellern verschiedene Verfahren benutzt, um die Komponenten diffusionsfest zu machen. — Bei E. I. Du Pont De Nemours wurden nun Polyvinylalkohol für die Gelatine als Kolloid eingeführt und die Farbkomponenten über eine Aldehydgruppe als Acetal an das Hochpolymere gebunden. Die Komponente wird dadurch völlig diffusionsfest. — Wichtig für eine photographische Schicht ist aber auch die Durchlässigkeit für die photographischen Bäder. Die Acetalisierung des Polyvinylalkohols setzt im allgemeinen seine Löslichkeit, Permeabilität und Quellfähigkeit in unerwünschtem Maße herab. Zum Ausgleich wird mit einem zweiten Aldehyd mit einer löslichmachenden Gruppe wie — COONa oder — SO_3 Na acetalisiert. (Als Beispiel Acetalisierung mit Benzaldehyd und Na-Benzaldehyd-o-sulfonat).

Allgemeine Formel —



wo X die Farbkomponente und y die Gruppe mit der hydrophilen Eigenschaft bedeutet. a, b und c werden so gewählt, daß einmal die geeignete Farbdichte nach der Entwicklung, zum anderen aber auch die geeigneten kolloiden Eigenschaften gewährleistet sind. Am besten sorgt man dafür, daß das Polymere in warmem Wasser mit 10—20% Äthanol leicht löslich ist. Die Lösung kann leicht zum Film vergossen werden, und der fertige Film läßt sich bei Temperaturen bis zu 40° verarbeiten. y beträgt im allgemeinen 1—10 Gewichtsprozent des gesamten Polymeren. Der Betrag ist abhängig von Art und Menge von X. Als präparatives Beispiel wird die Darstellung einer Blaugrün-Komponente angeführt. 5 Kurven, 4 Tabellen im Original beschreiben die Eigenschaften der Hochpolymeren.

P. Fleiter (Leverkusen)

IV. Grenzflächenforschung

a) Adsorption, Chromatographie

Brüggemann, J., W. Krauss und J. Tiews-München, **Zur chromatographischen Trennung der Vitamine A und D.** (Naturwiss. **38**, 562, 1951). (1 S.)

Die Trennung des *A*-Alkohols und -Acetats von *D* gelingt vollständig bei Anwendung von Talkum als Adsorbens, das mit chloroformischer Lösung von $SbCl_3$ getränkt, bei 100° 20 min getrocknet und in 6 cm Schichthöhe in die Säule von 2 cm Durchmesser über 16 cm hohe Schicht Kartoffelstärke gefüllt ist.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Weil, H.-London, **Petroleum-Chromatographie in Analyse und Fabrikation** (Brennstoff-Chemie **32**, 357, 1951). (9 S.)

Besprechung der Vorgeschichte und der Prinzipien der Petroleum-Chromatographie. 92 Quellennachweise.

F. Peters (Hagen)

Daniel, S. G.-Cambridge, **Die Adsorption langer polarer Kettenmoleküle aus Lösung in Kohlenwasserstoffen an Metalloberflächen.** (Trans. Far. Soc. **47**, 1345, 1951). (15 S.)

Die Adsorption der als qualitätsverbessernde Zusätze zu Schmierölen verwendeten Kettenmoleküle an Metallen wurde untersucht, indem die Konzentrationsänderung von Lösungen in flüchtigen Kohlenwasserstoffen nach Zusatz von Metallpulvern aus der Abnahme der mit der Langmuirschen Waage gemessenen Flächenbedeckung bei gleichbleibendem Spreitungsdruck bestimmt wurde. Adsorptionsgeschwindigkeiten und -isothermen für Alkohole, Ester und Fettsäuren wurden für viele Metalle und verschiedene Temperaturen und Lösungsmittel gemessen. Die Sättigungswerte in Mol/g waren praktisch gleich für alle Substanzen. Die Änderung der freien Energie, der Oberflächenenergie der Metalle und die Adsorptionswärme werden berechnet.

Fr. Hock (Gießen)

Troesch, A.-Lyon, **Beitrag zu einer Verallgemeinerung der Gleichungen von Brunauer, Emmett und Teller und von Hüttig für die multimolekulare Adsorption.** (J. Chim. Phys. **48**, 454, 1951). ($10^3/_4$ S.)

Für die Isothermen wird eine allgemeine Gl. mit 4 Konstanten angegeben, die die Gl. von Brunauer, Emmett und Teller und von Hüttig als Sonderfälle enthält und die den vollständigen Verlauf der Isothermen besser beschreibt. Die Konstanten lassen sich im wesentlichen als die Adsorptionswärme der ersten Schicht, das Volumen des monomolekularen Filmes, die Anzahl der Schichten bei Sättigung und die Wechselwirkungsenergie zwischen den Schichten deuten.

G. Haase (Frankfurt/M.)

Cook, E. L. und N. Hackerman-Univ. Texas, Austin, USA, **Die Adsorption von polaren organischen Verbindungen durch Stahl.** (J. Phys. Coll. Chem. **55**, 549, 1951). ($7^1/_2$ S.)

Höhermolekulare aliphatische Säuren, Amine, Alkohole und Ester in Benzollösung wurden mit Pulver eines SAE-1020-Stahls, dessen spezifische Oberfläche 0,10 m-/g betrug, zusammengebracht; es zeigten sich zwei Arten von Adsorption: eine irreversible und eine reversible; dabei nahm die totale wie auch die irreversible Adsorption von den genannten organischen Säuren über die Amine und Alkohole bis zu den Estern ab. Das Ausmaß der totalen Adsorption kann als eine Funktion des Molekulargewichts und der polaren Gruppe angesehen werden; nimmt man eine vollkommen enggepackte Oberflächenlage der adsorbierten Moleküle auf der bekannten Pulveroberfläche an, so überschreitet der tatsächlich gefundene Betrag den theoretisch errechneten um 20 bis 70%.

W. Wittelsbach (Karlsruhe)

James, T. H. und W. Vanselow, **Chromatographische Untersuchungen zur photographischen Theorie.** (J. am. chem. Soc. **73**, 5617, 1951). ($5^1/_2$ S.)

Phenosafranin (I), 3.3′-Diäthyloxacarbocyanin-chlorid (II), Methylenblau (III), 3.3′-Diäthylthiacarbocyanin-p-toluolsulfonat (IV) und 1.1′-Diäthyl-2.2′-carboxyaninchlorid werden in der angegebenen Reihenfolge mit steigender Festigkeit an AgBr adsorbiert und dienen als Standardverbindungen für andere adsorbierbare Substanzen. So verdrängt Allylthioharnstoff alle Farbstoffe sehr leicht während die Verdrän-, gung durch Thioharnstoff nicht so leicht erfolgt. Hydrazin und p-Phenylendiamin verdrängen nur (I) und (II); Hydrochinon- und Brenzkatechinlösungen vom p_H 8 verdrängen keinen Farbstoff, sondern bewirken eine noch festere Bindung an das AgBr. Gelatine verdrängt ebenfalls nur (I) und (II). 6-Nitrobenzimidarol wird stärker adsorbiert als Benzimidazol. Weiter wurden untersucht: Glutathion, d,l-Methionin, Benzothiazol, Benzotriazol, Lauryl-pyridinium-p-toluolsulfonat, Na_2SO_3, $Na_2S_2O_3$ und Ammoniak.

P. Fleider (Opladen)

Philippoff, W., S. R. B. Cooke und D. E. Cadwell-Philadelphia, **Kontaktwinkel und Oberflächenbedeckung.** (Mining Engineering **1952**, 283). ($3^1/_2$ S.)

Im Hinblick auf die Lückenhaftigkeit der Kenntnisse der Beziehungen zwischen dem Kontaktwinkel (θ) anhaftender Gasblasen und der Oberflächenbedeckung (x) kleinster Teilchen durch Kollektor-Molekeln bei der Flotation unternehmen Verff. den Versuch, diese Beziehungen an Oberflächen von Quarz- bzw. Glasfasern eingebettet in Luzit, zu bestimmen. Kollektor ist Dodecylamin-acetat. Für Glas/Luzit steht $\cos\theta$ in linearer Abhängigkeit von x. Für Quarz/Luzit liegen die Verhältnisse komplizierter und außerdem verschieden für verschiedene Quarzpräparate.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

Bastick, J.-Nancy, **Laboratoriumsnotiz über die Adsorption von NH_3, PH_3, AsH_3 an Aktivkohle.** (Bull. Soc. Chim. France **1—2**, 169, 1952). (3 S.)

Mittels der volumetrischen Methode werden die Adsorptionsisothermen von NH_3, PH_3 und AsH_3 an aktivierte Kokosnußkohle bei Temperaturen zwischen — 78° und 132° bestimmt und thermochemische Daten berechnet.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

b) Oberflächeneigenschaften

Schmid, G. und H. Schwarz-Stuttgart, **Zur Elektrochemie feinporiger Kapillarsysteme. V. Strömungspotentiale; Donnan-Behinderung des Elektrolytdurchgangs bei Strömungen.** (Z. Elektrochem. und phys. Chem. **56**, 35, 1952). ($9^1/_4$ S.)

Unter Voraussetzung idealer Bedingungen (KCl in hoher Verdünnung, Kollodiummembranen geeigneter Porengröße) lassen sich aus den in den Mitt. I und III gegebenen theoretischen Ansätzen mittels der Festionenkonzentration auch die Strömungspotentiale berechnen und die elektrische Sperrwirkung von ionenselektiv permeablen Membranen für gelöste Elektrolyte (Donnan-Behinderung) bestimmen. Nach länger dauernder Strömung ist die Sperrwirkung praktisch vollkommen beseitigt (Ultrafiltration!). Der Zusammenhang mit zeitlichen Potentialänderungen wird diskutiert. Die Konvektionsleitfähigkeit, die unter den hier gewählten Versuchsbedingungen vernachlässigt werden konnte, soll in einer späteren Mitteilung Berücksichtigung finden.

G. Haase (Frankfurt/Main)

Burkart, W.-Karlsruhe, **Schleif- und Poliermittel.** (Metalloberfläche **A 6**, 1, 1952). (3 S.)

Kurze Charakterisierung der zur groben sowie feineren und weicheren Oberflächenbearbeitung gebräuchlichen Schleif- und Poliermittel. Zur groben Oberflächenbearbeitung erwiesen sich als brauchbar Quarz, italienischer Bims, Naturkorund, Schmirgel, Kunst- oder Elektrokorund und Siliziumkarbid. In die Kategorie der feineren Schleifmittel gehören Tripel und Polierschiefer. Aus der Vielzahl der ausgesprochenen Poliermittel haben sich als am besten herausgeschält: Wienerkalk, Kreide, Eisenoxyd, Chromoxyd und Tonerde. Diamanbort und Oxyde seltener Erden werden nur zu speziellen Zwecken eingesetzt.

F. Peters (Hagen)

Grubitsch, H.-Helsinki, und F. Tödt-Berlin, **Über die Messung der Oxydschicht auf Platin II.** (Werkst. u. Korrosion **2**, 415, 1951). ($1^1/_2$ S.)

Nach einer neuen Hypothese über den Mechanismus der Sauerstoffaufnahme an einer Platinoberfläche erfolgt die Aufnahme des Sauerstoffs auf der Platinoberfläche durch Adsorption über Eingangsatome und eine nachfolgende geschwindigkeitsbestimmende Oberflächendiffusion des Sauerstoffs. Durch diesen Mechanismus ist die Beziehung von Grubitsch $Cb = K \cdot \sqrt{t}$ für das gesamte untersuchte Zeitintervall erklärlich, während die Beziehung von Tödt $Cb = i_0 \cdot t$ als Grenzfall der allgemeinen Formulierung aufzufassen ist.

F. Peters (Hagen)

Siedler, Ph.-Frankfurt-Griesheim, **Luftblase und Flotationsvorgang.** (Erzmetall **5**, 49, 1952). $5^1/_2$ S.)

Die Frage, wie das Anheften der Mineralpartikel an die Luftblase bei der Flotation in der durch den Rührer turbulent bewegten Trübe zustandekommt, ist noch nicht eindeutig beantwortet. Die Gasabscheidungstheorie von A. F. Taggart und die Zusammenstoßtheorie von A. M. Gaudin, auf die näher eingegangen wird, stehen einander schroff gegenüber. Zur Entscheidung der Streitfrage liegen eine Reihe von Versuchen und wissenschaftlichen Arbeiten vor, die zitiert werden. Es wird der Versuch unternommen, beide Theorien sinnvoll miteinander zu vereinen.

F. Peters (Hagen)

Friedel, J. und C. Crussard, **Bemerkungen über die Oberflächentension fester und flüssiger Metalle.** (J. Chim. Phys. **47**, 733, 1950). ($6^1/_2$ S.)

Die Oberflächentension vieler nichtmetallischer Flüssigkeiten stellt eine lineare Variation, die im direkten Verhältnis zur Temperatur steht, dar. Es wird festgestellt, daß bei den flüssigen Metallen ähnliche Bedingungen herrschen; bei den festen Metallen ergibt sich eine solche Gesetzmäßigkeit wenigstens theoretisch. Es wird versucht, Analogien und einige Gesetzmäßigkeiten festzustellen, die eine Ausweitung des Gesetzes von Eötvös bedeuten. Beim Vergleich der Tensionswerte oder der Oberflächenenergie mit den Werten der Kohäsionsenergie ergibt sich ein konstantes Verhältnis: diese Größen sind im wesentlichen der Siedetemperatur proportional. Die Rolle, die diese Temperatur spielt (bzw. die ihr proportionale kritische Temperatur), ist durchaus zu erwarten, da beim Siedevorgang wie bei der Schaffung einer freien Oberfläche intermolekular Bindungen gelöst werden, so wie dies von mehreren Autoren bestätigt worden ist (J. Frenkel, Kinetische Theorie der Flüssigkeiten [Oxford, 1946), Brillouin, Compt. rend., **180**, 1248 [1925]; K. Huang und G. Wyllie, Proc. Phys. Soc. **1949**; H. Udin, A. J. Shaler und J. Wulf, Journ. of Metals, Seite 186, **1949**). Bei monoatomischen Flüssigkeiten, ob sie metallischer oder nichtmetallischer Natur sind, beträgt die Oberflächenenergie ein Viertel der Kohäsionsenergie; das bedeutet, daß ein an der Oberfläche ankommendes Molekül noch zu drei Vierteln in die Flüssigkeit getaucht ist; nur ein Viertel ist „frei", d. h. von Nebenbindungen entblößt. (Für die Zwischenkräfte mit weitem Abstand, d. i. die van-der-Waalschen Kräfte, dürfte das genannte Verhältnis kaum weniger als $^1/_2$ sein). — Beim Schmelzen scheint sich bei einer Anzahl Fälle die Oberflächenentropie der Metalle nicht zu ändern; nur progressiv, in dem Maße des weiteren Erhitzens, stellt sich eine merklichere Störung ein; kommt man dann bei der Siedetemperatur an, so verhalten sich die Metalle wie andere Flüssigkeiten.

W. Wittelsbach (Karlsruhe)

d) Heterogene Katalyse

Schuit, G. C. A. und N. H. de Boer-Amsterdam, **Aktivierte Adsorption von Wasserstoff an Nickelkatalysatoren.** (Rec. Trav. Chim. **70**, 1067, 1952). (17 S.)

Es wird eine Apparatur beschrieben, in der die Adsorption von H_2 an einen aus Ni und SiO_2 bestehenden Katalysator in einem großen Druck- und Temperaturbereich untersucht wurde. Einer sehr schnellen anfänglichen Adsorption (I) folgte ein langsamer Anstieg (II). Der Vorgang (I) war um so ausgeprägter, je besser der Katalysator reduziert war. Oxydation verstärkte (II) auf Kosten von (I). Die Änderung hing linear mit der adsorbierten Sauerstoffmenge zusammen. Erhitzung in Vakuum oder inertem Gas wirkte ähnlich wie Oxydation. Es wird angenommen, daß entweder Sauerstoff aus dem Inneren des Katalysators an die Oberfläche diffundiert, oder daß Wasser aus dem Silikat sich zersetzt und das Metall oxydiert.

Fr. Hock (Gießen)

Van Eijk van Voorthuijsen, J. J. B. und P. Franzen-Amsterdam, **Struktur und Eigenschaften von Verbindungen, die bei der Präparation von Ni-SiO_2-Katalysatoren gebildet werden.** (Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **70**, 793, 1951). (19 S.)

In dem System NiO-SiO_2-H_2O wird durch röntgenographische und thermische Analyse die Bildung von Nickelhydrosilikaten und die Reduktion mittels Wasserstoff unter verschiedenen Bedingungen verfolgt. Der Kristallisationsgrad (schlecht unterhalb 100° C) der Hydrosilikatgele wird durch hydrothermale Behandlung wesentlich verbessert. Stabile Endformen: $Ni(OH)_2$ $Ni_3(OH)_4Si_2O_5$, $Ni_3(OH)_2(Si_2O_5)_2$ und SiO_2. Die Reduzierbarkeit variiert sehr mit dem $(SiO)_2$-Gehalt und der Güte in der Ausbildung der Hydrosilikatstruktur. Im allgemeinen führt die Reduktion zur Bildung von Ni in kubischer Form. Bei dem hydrothermal behandelten $Ni_3(OH)_2(Si_2O_5)_2$ und $Ni_3(OH)_4Si_2O_5$ scheint ein Teil des reduzierten Nickels an den Ursprungsplätzen in Form von Ionen in der Hydrosilikatstruktur zu verharren.

G. Haase (Frankfurt/Main)

Houwink, R.-Delft, **Ist es vorteilhaft, Latex zu verwenden?** (Rev. Générale Caoutch. **27**, 444 bis 445, 1950), ($1^1/_4$ S.)

Der viel leichter zu verarbeitende Latex besitzt einen Viskositätskoeffizienten von 10 Poise gegenüber 10^{10} Poise bei festem Kautschuk; wenn auch durch Temperaturerhöhung diese hohe Zahl auf 10^7 bis 10^8 erniedrigt werden kann, bleibt der Unterschied doch beträchtlich. Für seine Verarbeitung erfordert daher der feste Kautschuk eine fast 1000000mal höheren Kraftaufwand als Latex, was sich in den bei festem Kautschuk notwendigen hohen Drucken und Temperaturen ausdrückt. Bei Latex muß allerdings 35% Wasser entfernt werden; die letzten Jahre brachten Verbesserungen, wie dieses Wasser leicht dem koagulierenden Latex entzogen werden kann: 1. durch langsame Koagulation bleiben im Gel des Kautschuks viele feine Kanälchen, durch die die Evaporation erfolgen kann; es ist besonders der thermosensibilisierte Latex, mit dem man nach dieser Methode der langsamen Gelbildung arbeiten kann; 2. durch Adsorption des im Latex enthaltenen Wassers mittels poröser Formen, deren Kapillarität zweckentsprechend gewählt wird; hierher gehört auch der neue Prozeß des „Fließ-Gießens" (Flow-Casting). Es ist auch gelungen, im Latex die Ladung der Kautschukpartikelchen umzukehren, so daß ein positiv geladener Latex („Positex") entsteht, den man mit Vorteil auf solche negativ geladenen Materialien,

wie Textilien, aufbringen kann, die auf den normalen Latex abweisend wirken würden. Auch das Arbeiten mit sogenanntem „vorvulkanisiertem Kautschuk" ist nur mit Latex möglich.

W. Wittelsbach (Karlsruhe)

V. Spezielle kolloide Systeme

a) Sole und Gele

Charmandarian, M. O. und N.-N. Andronikova, **Das Verhalten von Kolloiden während ihrer Entstehung bei Gegenwart von Elektrolyten.** (Bull. Soc. Chim. France **1—2**, 97, 1952). ($2^1/_4$ S.)

Die Stabilität einer kolloiden Lösung von $Fe(OH)_3$ ist nicht nur von ihrer Eigenkonzentration abhängig, sondern auch von derjenigen vorhandener Elektrolyte, wobei es kritische Elektrolytkonzentrationen gibt. Die Unterschiede der Koagulationsgeschwindigkeiten durch NaCl bzw. $MgCl_2$ oder die entsprechenden Sulfate werden angegeben.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

Charmandarian, M. O. und N.-N. Andronikova, **Die Bildung von negativem Eisenoxydhydrat-Sol bei der Korrosion.** (Bull. Soc. Chim. France **1—2**, 99, 1952). ($1^3/_4$ S.)

Bei Gegenwart von Gummi arabikum und NaCl bzw. Na_2SO_4 tritt bei der Korrosion von Eisen eine durch Lichteinwirkung beschleunigte und von der Konzentration dieser Stoffe abhängige Bildung von negativ geladenem $Fe(OH)_3$-Sol auf. Es wird zunächst $Fe(OH)_2$ gebildet, das entsprechend der Diffusionsmöglichkeit des Sauerstoffes in die Lösung in $Fe(OH)_3$ übergeht.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

Joly, M.-Paris, **Die Verwendung von Strömungsdoppelbrechungsdaten zur Bestimmung der Größe und Größenverteilung stäbchenförmiger sich beeinflussender Teilchen.** (Trans. Far. Soc. **48**, 279, 1952). ($6^1/_2$ S.)

Es wird eine Übersicht über eine Theorie gegeben, nach der die aus dem Extinktionswinkel berechenbare Teilchenlänge einer sehr verdünnten monodispersen Suspension vom Geschwindigkeitsgradienten unabhängig ist, während die so berechnete scheinbare Teilchenlänge polydisperser Suspensionen von ihm abhängt. Für eine größere Anzahl vorgegebener Längenverteilungen wurden Extinktionswinkel und scheinbare Teilchengröße als Funktion des Geschwindigkeitsgradienten berechnet. Mit Hilfe dieser Kurvenschar kann nun aus einer gemessenen scheinbaren Abhängigkeit der Teilchenlänge vom Strömungsgradienten die Größenverteilung gefunden werden. Für Teilchen mit Wechselwirkung wird näherungsweise die Richtungsverteilungsfunktion in einer Ebene abgeleitet, deren Einfluß auf die scheinbare Länge gezeigt wird. Ein Vergleich so berechneter und elektronenmikroskopisch gemessener Längen von Tabakmosaikviren verschiedener Vorbehandlung gibt befriedigende Übereinstimmung.

Fr. Hock (Gießen)

Ross, S.-New York, **Löslichmachung von Farbstoffen in Mineralöl und ihre Anwendung auf eine modellmäßige biologische Zellmembran.** (J. Colloid Sc. **6**, 497, 1951). (11 S.)

In hochraffiniertem weißem Mineralöl („Drakeol 10")' gelöste 35 Farbstoffe sind auf ihre Solubisation durch 8 verschiedene oberflächenaktive Substanzen untersucht worden. Obgleich die Farbstoffe in ihrer Molekularstruktur stärker als letztere Substanzen wechselten, waren diese weniger selektiv; ihr hydrophil-lipophiles Gleichgewicht scheint wichtig zu sein. Unter Auswahl eines der Agentien und dreier Farbstoffe (Methylenblau, Guinea-Grün Orange Nr. 1) und sorgfältigem Feuchtigkeitsausschluß zeigte sich schwache Solubisation bei niedriger Konzentration und plötzliches Ansteigen bei einer „kritischen Mizellkonzentration", für welche auch äquivalente Leitfähigkeit, elektrophoretische Teilchenbeweglichkeit und Diffusionskonstante kennzeichnend sind. Das Solubisationsvermögen hängt also vom physiko-chemischen Verhalten der Lösung, nicht von der Struktur des Farbstoffes ab, und in solchen Öllösungen von Assoziationskolloiden gibt es ein Gleichgewicht zwischen verschiedenen in der Lösung vorhandenen Mizellen.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Imelik, B., S. Teichner und Y. Carteret-Lyon, **Vergleichende Studie über die Textur von Kieselgelen mittels Röntgenstrahlen-Kleinwinkelstreuung und Adsorption von Stickstoff bei tiefen Temperaturen.** (J. Chim. Phys. **48**, 438, 1951). (9 S.)

Untersucht wurden zwei durch Einwirkung von Formaldehyd auf Natriumsilikatlösungen erhaltene Kieselgele: Gel A aus sehr verdünnter, Gel F aus konzentrierterer Lösung hergestellt. Aus den beiden, im Titel genannten Untersuchungsmethoden ergibt sich, daß Gel A ein monodisperses System mit sehr gleichmäßigen Teilchen und Porengrößen darstellt, also ein „glasiges" Gel. Dagegen ist Gel F ein heterodisperses System mit zwar gleich großen Teilchen, aber sehr verschieden großen Poren. Aus diesen Befunden ziehen Verff. gewisse Schlüsse bezüglich der Konstitution dieser Gele.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

Henglein, F. A. und F. Anders-Karlsruhe, **Über Zuckergelee mit Polykieselsäure.** (Makrom. Chemie **7**, 177, 1951). ($6^1/_2$ S.)

Die Fähigkeit zur Zuckergeleebildung ist eine typische Eigenschaft der Pektine, d. i. der teilweise oder voll methoxylierten Polygalakturonsäure, wobei man zwischen Nebenvalenz- und Hauptvalenzgelees unterscheidet, die ihrerseits wieder thermo-reversibel und -irreversibel sein können (F. A. Henglein, Forschungen u. Fortschritte **26**, 184, 1950). Die bisher bekannten gewordenen experimentellen Befunde bei Pektin-Zuckergelee werden zu einer Theorie der Geleebildung zusammengefaßt (F. A. Henglein, Zschr. f. Lebensm. Unters. u. Forschg. **90**, 417—426, 1950). Zur Prüfung dieser Theorie dienen nun Versuche zur Zuckergeleebildung durch Polykieselsäure (H. Remy, Lehrbuch anorg. Chemie, 5. Aufl. I. Bd. S. 421, 1950), die Produkte mit den gleichen Eigenschaften wie die thermoirreversiblen Zucker-Pektinsäuregelees liefert; die Zukker-Polykieselsäuregelees lassen sich sowohl aus Wasserglas wie aus durch Verseifung ihrer Orthoester hergestellter Monokieselsäure zubereiten. Dabei braucht im Falle der Polykieselsäure keine Säure wie beim Pektin zum Ausfällen zugesetzt werden, da bei ihr die Polykondensation Ursache des Unlöslichwerdens ist. Bei der Polykondensation der Kieselsäure ist anzunehmen, daß zuerst Ketten gebildet werden, die untereinander dann vernetzen, so daß dreidimensionale, hauptvalenzmäßige, irreversible Vernetzung der SiO_4-Tetraeder zustandekommt. An noch freien Hydroxylgruppen der Polykieselsäure können starke nebenvalenzmäßige Verknüpfungen mit Wasser und Zucker angenommen werden. Dieses dreidimensional vernetzte Makromolekül als gelierendes Prinzip wird gleichzeitig mit dem Gelieren gebildet.

W. Wittelsbach (Karlsruhe)

b) Typische Eigenschaften von Solen und Gelen

Bhattacharya, A. K. und R. Kumar-Agra College, **Koagulation von Kolloiden und eine Zeit-Konzentrationsgleichung über den Fällungseffekt von Elektrolyten. I.** (J. Ind. Chem. Soc. **28**, 179, 1951). (6 S.)

Es wurde eine einfache Gleichung aufgefunden, die den Zusammenhang zwischen Konzentration des fällenden Elektrolyten und der entsprechenden Koagulationszeit beim As_2S_3-Sol ausdrückt. Diese Gleichung lautet: $C = a + b \cdot 1/t$, worin a und b Konstanten, c die Konzentration des Elektrolyten und t die Koagulationszeit bedeuten. Hierbei werden a als die kritische Konzentration, die zur Fällung des Sols in unendlicher Zeit und b als Überschuß der Konzentration über den kritischen Wert von a, der zur Fällung des Sols in der Zeiteinheit erforderlich ist, gedeutet.

K. Steiner (Dachau)

Hattiangdi, G. S.-Univ. South California, Los Angeles, USA., **Die Wirkung von Konzentration und Temperatur auf die Gelierzeit.** (J. Colloid Sc. **3**, 207, 1948).

Verf. sucht eine Gesetzmäßigkeit für die Beeinflussung der Gelierzeit durch Konzentration und Temperatur aus einer Anzahl in der Literatur verstreut vorliegender Ergebnisse abzuleiten. Insbesondere auf Grund der Resultate, die sich bei der Gelierung von Natrium- und Kaliumseifen in Pinon und von Kieselsäure in Wasser ergeben, stellt er folgende Gleichung auf: $t = a\,c^x$ (wo $x = -Q/RT$ ist); hierin bedeuten t die Gelierzeit, c die Konzentration der dispersen Phase und T die Temperatur im Dispergiermittel. Auch wenn Gele die gleiche Gelierzeit besitzen, so enthalten sie doch nicht die gleiche Zahl Partikelchen mit dem gleichen Solvationsgrad; dafür besteht bei ihnen dasselbe Gleichgewicht zwischen der Konzentration der Primärpartikelchen und dem Ausmaß der sekundären Aggregation.

W. Wittelsbach (Karlsruhe)

VI. Hochpolymere Stoffe

e) Polyplaste, künstliche Klebstoffe, Weichmacher

Cooper, W.-Birmingham, **Einfluß der Struktur von Diacylperoxyden auf die Geschwindigkeit der Startreaktion bei der Styrolpolymerisation.** (J. Chem. Soc. **1951**, 3106). (8 S.)

Bei 44 symmetrisch substituierten Dibenzoylperoxyden, 24 symmetrischen und 6 unsymmetrischen aliphatischen Diacylperoxyden wurde die Geschwindigkeit der Startreaktion bei der Styrolpolymerisation (70°) bestimmt und in Beziehung zur Struktur der Peroxyde gebracht. Bei m- und p-substituierten Dibenzoylperoxyden wird die Geschwindigkeit der Startreaktion durch Elektronen liefernde Gruppen vergrößert und durch Elektronen anziehende Gruppen vermindert. Durch o-Substituenten wird die Geschwindigkeit infolge eines Zusammenwirkens von sterischen und Polarisationseffekten stark beschleunigt. Unter der Annahme, daß die 4 Sauerstoffatome im Peroxyd äquivalent sind (Kassatochkin und Mitarbeiter, Compt. rend. Acad. Sci. U. R. S. S. **47**, 36, 1945) würde die Rotation der Arylgruppen um die C-C-Bindung sterisch behindert werden (nur die nahe am Ring stehenden Atome beeinflussen die Stabilität). Bei NO_2-substituierten Peroxyden sind die Werte anomal niedrig, da sie Radikale mit geringer Aktivität bilden, welche die Polymerisationsreaktion inhibieren (Abweichung vom Gesetz der Proportionalität zwischen Polymerisationsgeschwindigkeit und Quadratwurzel der Katalysatorkonzentration). Bei Einführung eines 2. NO_2-Substituenten (Bis-3,5-dinitrobenzoylperoxyd) tritt vollkommene Inhibierung der Polymerisation ein. Di-p-vinylbenzoylperoxyd wird in die Kette einpolymerisiert. Das zunächst lösliche Polymerisat mit Peroxydgruppen wird beim Erhitzen unlöslich (auch für sich allein polymerisiert dieses Peroxyd). Geradkettige, gesättigte aliphatische Diacylperoxyde zeigen nur geringe Unterschiede in der Startgeschwindigkeit (geringe Abnahme bei steigender homologer Reihe). Offensichtlich spielen auch hier sterische Effekte eine gewisse Rolle (z. B. beschleunigt ein der CO-Gruppe benachbartes CH_3 oder Br die Zersetzung). Doppelbindungen in der Gruppierung $-CH=CH-CH_2-CO-$ zeigen einen verstärkten Effekt, z. B. zersetzt sich Dibuten-(3)-oxylperoxyd ca. 50mal schneller als das isomere Dibuten-(2)-oylperoxyd (-Dicrotonylperoxyd). (Die große Resonanzstabilisierung des Allylradikals erleichtert die Zersetzung.) Bei unsymmetrischen Diacylperoxyden liegen die Zersetzungsgeschwindigkeiten immer zwischen den Geschwindigkeiten der 2 entsprechenden symmetrischen Peroxyde. Die 2 untersuchten Verbindungen mit 2 Peroxydverbindungen im Molekül weisen kein ungewöhnliches Verhalten auf. — Verff. vermuten, daß bei substituierten Dibenzoylperoxyden die Geschwindigkeit der Startreaktion mit der Geschwindigkeit der primären Zersetzungsreaktion gleichgesetzt werden kann. Dies ist aber bei aliphatischen Diacylperoxyden offensichtlich nicht der Fall. — Aktivierungsenergie der Zersetzung und Häufigkeitsfaktor von Dibenzoylperoxyd bzw. Di-1-naphthoylperoxyd: 33,6 bzw. 32,0 Kcal/Mol; $2 \cdot 10^{16}$ bzw. $6 \cdot 10^{16}$.

R. Schäff (Frankfurt-M.)

Bueche, A. M.-Schenectady, N. Y., **Schmelztemperatur und Wechselwirkung zwischen Polymerisat und Lösungsmittel bei Polytrifluorchloräthylen.** (J. Amer. Chem. Soc. **74**, 65, 951). ($2^3/_4$ S.)

Die durch 4 Flüssigkeiten hervorgerufene Erniedrigung der Schmelztemperatur der Kristallite in Polytrifluorchloräthylen (osmotisches Molekulargewicht ca. 100000) wurde untersucht. Gegenüber dem Schmelzpunkt von 208° bei reinem Polymerisat wird der Schmelzpunkt in Gegenwart steigender Konzentrationen von o-Chlorbenzotrifluorid, Mesitylen, Toluol bzw. Zyklohexan bis zum Endwert von 124, 135, 127 bzw. 144° erniedrigt. Mit Hilfe der von Flory (J. Chem. Physics **17**, 223, 1949) entwickelten Beziehungen wurde für die Schmelzwärme ein Wert von 10,3 cal/g entsprechend 1,20 kcal/Mol Monomereinheiten ermittelt. Dieser Wert wird mit der Schmelzwärme von 1,57 kcal/Mol C_2H_4-Einheiten bei Polyäthylen verglichen und mit dem Aufbau des Polytrifluorchloräthylens (steifere Kettenmoleküle) in Beziehung gebracht. Die Löslichkeitsparameter sind bei den 4 verschiedenen Flüssigkeiten bemerkenswert konstant. Mit Hilfe der Theorie von Flory-Huggins über Polymerisatlösungen werden die Befunde bei höheren Verdünnungsmittelkonzentrationen, bei denen ein Zweiphasensystem auftritt, zu deuten versucht. Der Wechselwirkungsparameter μ beträgt in der obigen Reihenfolge der Verdünnungsmittel 0,59, 0,67, 0,66 bzw. 0,71.

R. Schäff (Frankfurt-M.)

Burnett, G. M., **Die nichtstationäre Phase von Kettenreaktionen. Teil I. Die Photopolymerisation von Styrol.** (Trans. Far. Soc. **46**, 772, 1950). ($10^1/_4$ S.)

Mit Hilfe eines verbesserten Dilatometers nach Schulz und Harborth (1947), das im Vakuum zu arbeiten erlaubt, und dessen Empfindlichkeit ganz we-

sentlich gesteigert worden ist, gelang es, die Existenz einer natürlichen Periode des Einsetzens der Photopolymerisation des Styrols nachzuweisen. Neben anderen kinetischen Konstanten für die Styrolpolymerisation wurde auch die Dichte des Styrolmonomeren bei verschiedenen Temperaturen gemessen; sie war bei 25° = 0,9032; bei 30° = 0,8988; bei 35° = 0,8935; bei 40° = 0,8880; bei 45° = 0,8837; bei 50° = 0,8795; bei 55° = 0,8752.

W. Wittelsbach (Karlsruhe)

f) Besondere Eigenschaften von hochpolymeren Stoffen

Hoff, E. A. W.-Welwyn Garden City, England, **Die Messung der Elastizität und der Viskosität von geschmolzenem Polyäthylen.** (Kunststoffe **41**, 413, 1951). (1 S.)

Zum Studium des Fließverhaltens hochpolymerer Schmelzen, die das Newtonsche Viskositätsgesetz nicht befolgen, wird eine Resonanz-Methode entwickelt, die in ihren wesentlichen Punkten beschrieben wird. Eine Analyse der an Polyäthylen erhaltenen Versuchsergebnisse zeigt, daß diese Substanz dem Maxwellschen Modell entspricht. Schermodul G und Viskosität η konnten berechnet werden. Die Aktivierungsenergien von G und η nehmen mit steigendem Molekulargewicht des Polyäthylens ab und nähern sich einem Grenzwert von 3 kcal/Mol. G lag zwischen 10^5 und 10^6 dyn cm^{-2}, η zwischen 100 bis 30000 Poise.

H. Leugering (Kelheim/D.)

Saechtling, H. J.-Troisdorf, **Problematik des Klebens von Kunststoffen** (Kunststoffe **41**, 447, 1951). ($1^1/_2$ S.)

Es werden kurz die Wirkungsarten verschiedener Kleber erwähnt und die Probleme geschildert, die bei der praktischen Anwendung auf spezielle Kunststoffe auftreten. Auf die neuen Entwicklungsmöglichkeiten wird hingewiesen, die in den aushärtenden Harzen wie Äthoxylinharzen, Polyurethanen u. a. einerseits und in Kunstkautschuksorten und deren Kombination mit Phenolharzen andererseits liegen.

W. Trautvetter (Troisdorf)

Jordan, O.-München, **Das Kleben von und mit Kunststoffen.** (Kunststoffe **41**, 451, 1951). ($3^1/_4$ S.)

Eine Übersicht vermittelt die verschiedenen physikalischen und chemischen Eigenschaften, deren genaue Kenntnis und richtige Einstellung für gutes Kleben maßgebend ist. Es wird eine Einteilung der Kleber in Festkleber (Adhäsion und Kohäsion des Klebers von gleicher Größenordnung wie Kohäsion des zu klebenden Kunststoffes) und Haftkleber (Kohäsion des Klebers kleiner als Adhäsion bzw. Kohäsion des Kunststoffes) vorgeschlagen. Nach einer Beschreibung der einzelnen Verklebungsarten für Kunststoffe und speziell für PVC-Folien folgt eine kurze Besprechung der Klebstoffe auf Basis von Kunstkautschuk.

W. Trautvetter (Troisdorf)

Krimm, S. und A. V. Tobolsky-Princetown, N. J. **Quantitative Studien über die Ordnung in amorphen und kristallinen Polymeren.** (Text. Res. J. **21**, 805, 1951). ($17^1/_2$ S.)

Verff. registrieren die Röntgenstreustrahlung nicht photographisch, sondern mittels Geigerzähler, wodurch die quantitative Auswertbarkeit der Ergebnisse verbessert wird. An amorphen Polymeren wurden untersucht Hexadecan, Polyisobutylen, natürlicher Kautschuk, Polystyrol, Polymethylmethacrylat und Polytrifluorchloräthylen. Intensitätsmaxima, die dem Abstand benachbarter (einer Nahordnung unterliegender) Makromoleküle entsprechen dürften, werden im Fall des Hexadecans bei 4,64 ÅE, des Polyisobutylens bei 6,27 ÅE, des Polystyrols bei 9,8 ÅE, des Polymethylmethacrylats bei 6,6 ÅE gefunden.

An kristallinen Polymeren wurden Octacosan und Polytetrafluoräthylen untersucht. Bei Polystyrol und Polymethylmethacrylat wurde die Temperaturabhängigkeit im Hinblick auf den second order transition point eingehender untersucht. Im Fall des Polymethylmethacrylats wird ein Maximum, das mit steigender Temperatur zwar seine Lage, aber nicht die Intensität ändert, einem intramolekularen Abstand zugeordnet. Bei Polystyrol wird durch den Vergleich des unorientierten und orientierten Materials eine Zuordnung ermöglicht. 45 Literaturzitate.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

VIII. Faden- und Folienforschung

a) Allgemeines

Goldthwait, Ch. F., E. M. Buras jr. und A. S. Cooper-New Orleans, **Chemische Substituenten in der Baumwollfaser und Beständigkeit der substituierten Baumwolle gegenüber Schädigung durch Mikroorganismen.** (Text. Res. J. **21**, 831, 1951). ($9^1/_3$ S.)

Der amorphe Anteil der Zellulose ist von entscheidender Bedeutung, weil an ihm sowohl der erste Angriff der Mikroorganismen erfolgt wie auch bevorzugt die Reaktion mit Essigsäureanhydrid, deren Ergebnis der Schutz der Zellulose vor den Mikroorganismen ist. Die partielle Acetylierung ist keineswegs auf die Faseroberfläche beschränkt, was daraus hervorgeht, daß eine Mahlung in der Kugelmühle die Angreifbarkeit durch Mikroorganismen nicht vergrößert. Es genügt daher schon eine partielle Acetylierung, um einen ausgezeichneten Schutz gegen Mikroorganismen zu erzielen, und zwar ist dies schon der Fall, wenn etwa ein Drittel aller Hydroxylgruppen acetyliert ist (wobei jedoch der acetylierte amorphe Anteil bis zur Triacetatstufe voranschreitet, bevor ein wesentlicher Angriff am kristallinen Anteil erfolgt). Es ist unzweckmäßig, mit der Acetylierung eine starke Quellung der Faser zu verbinden; in diesem Fall ist zur Erzielung des Schutzes ein höherer Acetylgehalt erforderlich. Umgekehrt genügt schon eine geringe partielle Verseifung einer acetylierten Baumwollfaser, um den Schutz gegenüber Mikroorganismen zu verlieren; es vollzieht sich nämlich auch die Verseifung bevorzugt am amorphen Anteil der Zellulose. Die Ergebnisse werden durch Anfärbungen mit Acetatfarbstoffen und Baumwolldirektfarbstoffen bestätigt, die zur Prüfung genügenden Eindringens der Farbstofflösungen in dichte Gewebe herangezogen wurden. — Soweit durch Einführung von Methylengruppen mittels Formaldehyd ein Schutz gegen die Mikroorganismen zustandekommt, wird er als durch die Verminderung der Quellfähigkeit verursacht angesehen, welche ihrerseits die Folge einer Vernetzung der Makromoleküle ist. 23 Literaturzitate.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

b) Faser- und Fadenzustand

Bogaty, H., A. M. Sookne und M. Harris-Washington, D. C., **Der Zusammenhang zwischen Verfilzen der Wolle und elastischem Verhalten und Quellvermögen der Faser.** (Text. Res. J. **21**, 822, 1951). ($4^1/_2$ S.)

Die Verfilzungsneigung von Wolle hängt sowohl von der verwendeten Flüssigkeit als von der Quellung in der

betreffenden Lösung ab, der sie parallel geht. Sie nimmt ab mit zunehmender Dehnungsarbeit. Die Schrumpfung bei der Verfilzung ist dem Bruchteil der durch das elastische Verhalten zurückgewinnbaren Dehnungsenergie so gut proportional, daß man auf Grund des letzteren Verhaltens der Faser das Schrumpfvermögen voraussagen kann.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Sookne A. M., H. Bogaty und M. Harris-Washington, D. C. **Die Verfilzung schrumpfbeständiger Wolle und ihr Zusammenhang mit einigen Eigenschaften von Einzelfasern.** (Text. Res. J. **21**, 827, 1951). (4 S.)

Die Untersuchungen an unbehandelter Wolle (vgl. vorstehendes Referat) werden durch solche an chlor- bzw. NaOCl-behandelter Wolle (Naßbehandlung) ergänzt. Die Schrumpfung erweist sich hierbei linear abhängig von dem Produkt zweier Größen, deren eine der Unterschied der Reibungen der Wollfaser ist, wenn sie sich einerseits in Richtung der Faserachse vorwärts, andererseits rückwärts bewegt. Der andere Faktor ist die Elastizität, gemessen als Bruchteil der nach Aufhören der Spannung wieder gewinnbaren Dehnungsenergie. Die Messung der mechanischen Fasereigenschaften erfolgte vor und nach der Chlorbehandlung (0,3—1,2% Chlor) zwecks Normierung der Bedingungen in folgenden Lösungsmitteln: 0,1 m HCL, 9% HCOOH, 4 m KCl, 4 m KCl + 0,01 m HCl. Während der (kleinere) Reibungskoeffizient in Schuppenrichtung mit zunehmender Chlorierung zunimmt, bleibt der in entgegengesetzter Richtung gemessene Koeffizient (außer bei ganz starker Behandlung) konstant, so daß sich die Differenz beider Reibungsbeträge und damit die Schrumpfung mit zunehmender Chlorierung vermindert.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Tripp, W., T. Mares und C. M. Conrad-New-Orleans, **Thermischer Abbau in Reifencords. II. Teil: Einfluß auf Elastizitätsmodul, Reißenergie und Erholungsfähigkeit.** (Text. Res. J. **21**, 840, 1951). ($6^1/_2$ S.)

Reifencord aus Baumwolle einerseits und Reyon andererseits wurde 16 bis über 1000 Stunden auf 110° bis 150° C gehalten. Die Abnahme des Elastizitätsmoduls war bei Baumwolle und Reyon etwa gleich; überhaupt zeigte diese Größe weniger charakteristische Änderungen als die Reißenergie und die Erholungsfähigkeit. Die Reißenergie war dabei der 1,84. Potenz der Reißfestigkeit proportional; sie wurde durch Hitzeeinwirkung bei Reyon stärker geschädigt als bei Baumwolle. Vulkanisierte Cords wurden durch die Hitzeeinwirkung nicht so stark geschädigt wie nicht fertig verarbeitete. Bei der Verarbeitung nahm der Elastizitätsmodul entsprechend dem Entzug des plastischen Anteils der Dehnung etwas zu. Die Erholungsfähigkeit (ausgedrückt durch die nach Entlastung wiedergewinnbare Energie und gemessen bei einer Belastung von 50% der Bruchlast) änderte sich durch die Hitzeeinwirkung nicht erheblich.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

George, W.-Washington, **Die Messung und die physikalische Deutung der mechanischen Faserfestigkeit.** (Text. Res.. J. **21**, 847, 1951). ($14^1/_2$ S.)

Verf. geht aus von der Abhängigkeit der Reißfestigkeit von der Größe des Probestücks bzw. der Länge des Fadens, zu deren Erklärung im Anschluß an die Gedankengänge von F. T. Peirce (J. Text. Inst. **17**, T 355, 1927) und die Berechnungen von B. Epstein (J. Appl. Physics **19**, 140 und 147, 1948) eine Art Baustein (domain) angenommen wird mit einer gewissen eigentümlichen Streuung seiner Festigkeitswerte (leider wird auf die zahlreichen Arbeiten von W. Weibull zu diesem Thema nicht hingewiesen, z. B. Ingeniörs Vetenskaps Akademien, Handlingar Nr. 151). Obwohl nur ein etwas lockerer gedanklicher Zusammenhang besteht, wird auf verschiedene verwandte Überlegungen hingewiesen, in denen dieser Baustein ebenfalls eine Rolle spielt und wobei die röntgenographisch ermittelte Langperiode zur Charakterisierung seiner Größe benutzt wird (Mark für Ramie in „Cellulose and its Derivatives", S. 990, und Mark und Mitarbeiter in Text. Res. J. **18**, 1, 1948). — Auch auf die Deutungsmöglichkeiten hinsichtlich des Zusammenhangs zwischen Faserlängung und angularer und radialer Reflexverbreiterung des Röntgendiagramms wird hingewiesen. Die Deutungen der Zug-Dehnungs-Diagramme durch Annahme einer Vergrößerung der Bausteine wie auch die Deutung der Festigkeitszunahme gewisser Naturfasern infolge Feuchtigkeitszunahme sind in diesem Zusammenhang zwar interessant, jedoch mangels quantitativer Prüfmöglichkeit nicht nutzbar; ähnliches gilt für die zahlreichen Vergleiche mit dem Verhalten der Metalle.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

c) Folienzustand (Papier)

Herrmann, O.-Wiesbaden, **Kunststoff-Folien für Verpackung und ähnliche Zwecke.** (Kunststoffe **41**, 462, 1951). ($3^1/_4$ S.)

Verf. gibt eine Übersicht über die im Verpackungssektor eingeführten Kunststoff-Folien (Polyäthylenfolie, Saranfolie, Pliofilm, luvithermisierte Polyvinylchloridfolie, Supronyl (Superpolyamidfolie) und Terylenfolie) und ihre charakteristischen Eigenschaften, durch die sie speziell für diesen Anwendungszweck geeignet sind.

R. Schäff (Frankfurt-M.)

Hauteville, T.-Stuttgart, **Möglichkeiten der Folienschweißung mit Wärmeimpuls und Hochfrequenz.** (Kunststoffe **41**, 466, 1951). ($4^1/_2$ S.)

Verf. bespricht das Wärmeimpuls- und Hochfrequenzverfahren zur Schweißung von Kunststoff-Folien. Die Arbeitsweise der verwendeten Apparate und die dabei zu beachtenden Punkte werden erörtert und mehrere Apparatetypen im Bild wiedergegeben.

R. Schäff (Frankfurt-M.)

d) Textilveredlung und Färberei

Kunz, M. A.-Zürich, **50 Jahre Indanthren.** (Textilber. **33**, 58, 1952). (12 S., 130 Konstitutionsformeln, 1 bunter Indanthren-Stammbaum.)

Wer selbst das Erscheinen des „Indanthren" (heute Indanthrenblau RS) in der praktischen Färberei erlebt und die ersten Schwierigkeiten der Färbemethode (das pulverförmige trockene Hydrosulfit war noch nicht bekannt!) überwunden hat und von dem wunderbaren echten Blau der so gefärbten Baumwolle tief beeindruckt war, der versteht die Begeisterung und Ausführlichkeit, mit der in der vorliegenden Abhandlung der 50. Geburtstag dieses weltberühmten Farbstoffs gefeiert und seine Entdecker R. Bohn gepriesen wird. Als Mitarbeiter, der von Anfang an maßgeblich an Bohns Arbeiten beteiligt war, ist der Verf. wie kein anderer berufen, ein Bild von der märchenhaften Entwicklung dieses neuen Farbstoffgebietes zu geben, dessen Stamnvater das Indanthren ist. Indem die am Anthrachinon erprobten Methoden auf die verschiedensten polycyklischen Verbindungen ausgedehnt wurden, entstanden

weitere wertvolle Küpenfarbstoffe der Pyren- und Perylen-Reihe, der Acylamine, Imide, Karbazole, Acridone, Azole, Peritetrakarbonsäure, Anthrapyrimidine (Faserschoner), und als jüngster Küpenfarbstoff ein Phthalocyanin-Kobaltkomplex. — Zum Schluß wird das chemische und physikalische Verhalten dieser Farbstoffe erläutert. Die Korngröße gewisser pulvriger Indanthrenfarbstoffe liegt zwischen 10 und 100 Millimikron. Solche Pulver bilden wäßrige kolloide Lösungen („Colloisole"), aus denen der Farbstoff durch Adsorption von der Faser gleichmäßig aufgenommen wird. Durch Behandlung mit alkalischer Hydrosulfitlösung kommt eine echte Färbung zustande. (Siehe auch in Heft 3, März 1951, der Zeitschrift „BASF" den Aufsatz „50 Jahre Indanthren-Farbstoffe" von K. Saftien.)

K. Brass (Prag, z. Zt. Lindau)

Stead, E. und A. Murray-Leeds, **Einige Entwicklungen bei dispersen Azofarben für Celluloseacetatreyon und Nylon.** (J. Soc. Dyers Col. **68**, 15, 1952). ($1^1/_4$ S.)

Der Ersatz der p-ständigen Nitrogruppe der substituierten Aminoazobenzole (Zellitonfarben) durch die NH_2SO_2-Gruppe oder deren Derivate führt zu (schwach phototropen) Farbstoffen, die Acetat und Nylon gleich tief anfärben, also Fasergemische zu färben gestatten. Der Ersatz der einen Phenylengruppe führt überraschenderweise bei Nylon zu einer lichtechten Färbung, während bei Acetat die erwartete Lichtunbeständigkeit auftritt. Ebenso verhalten sich alle Monoazofarbstoffe aus α-Naphthylamin oder dessen N-Derivaten mit Anilin, Chloranilinen, Chlortoluidinen, Nitranilinen und Chlornitranilinen als zweiter Komponente.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

IX. Biologie und Physiologie

a) Pflanzen- und Tierstoffe und -Strukturen

Bárány, E. und A. Palis-Uppsala, **Hemmung des Viskositätsabfalles in ATP-Actomyosin-Mischungen durch Colchicin.** (Naturwiss. **38**, 547, 1951). (1 S.)

Infolge Zusatz von Adenosintriphosphorsäure zu Actomyosin sinkt die Viskosität exponentiell mit der Zeit; mittels eines schnell registrierenden Viskosimeters läßt sich durch hohe Verdünnungen von Colchicin jenes Absinken verlangsamen.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Fritze, E.-Göttingen, **Die elektrische Ladung suspendierter Zellen.** (Naturwiss. **39**, 25, 1952). (4 S.)

Die eingehend begründete Arbeitsweise zur Bestimmung des elektrophoretischen ξ-Potentials in Abhängigkeit von der Teilchenladung und den Eigenschaften des Suspensionsmediums (für Blut- und Knochenmarkszellen: eine mit Veronal und Veronalnatrium gepufferte Saccharose-Kochsalzlösung einer Gefrierpunktserniedrigung von 0,5°, einem p_H 7,8 und der Ionenstärke 0,024) wendet unpolarisierbare Elektroden von Zn-$ZnSO_4$-Agar-Suspensionslösung-Agar-Suspensionslösung-Agar an (3% Agar in Suspensionslösung gelöst), vermeidet störende Diffusionsströmungen und mißt in genau berechneter Kammertiefe. Die elektrische Beweglichkeit steigt bei roten Zellen in der Reihe: Kaninchen, Rind < Huhn < Kalb, Frosch, Pferd < Ratte < Meerschweinchen, Mensch, Hund von 0,52 bis 1,48 $[\mu/sek][Volt/cm]^{-1}$, bei Reifestadien weißer Blutzellen des Menschen in der Reihe: Myeloblasten < Myelozyten < segmentkörnige Granulozyten von 0,57 bis 1,05 (rote Zellen 0,91).

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Wiesner, G.-Wien, **Untersuchungen über Vitalfärbung von Allium-Zellen mit basischen Hellfeld-Farbstoffen.** (Protoplasma **40**, 405, 1951). (21 S.)

Von zelleigenen Speicherstoffen freie Vakuolen speichern bestimmte Farbstoffe in anderer Färbung als jene solche Substanzen führende Vakuolen. Eine solche Metachromasie im Hellfelde zeigt außer Akridinorange und Neutralrot (K. Höfler, Sitz.-Ber. Österr. Akad. Wiss. (I) 1948, S. 585) auch Toluidin-, Brillantcresylblau, Nilblau Chlorhydrat und Sulfat, von denen hier außerdem der p_H-Einfluß, die Anfärbung von Zellwänden, die NH_3-Reaktion usw. behandelt werden; eine Sonderstellung nimmt Capriblau ein. Mit austreibenden Zwiebeln sind ungleiche Färbungen benachbarter Zellen, an den Parenchymzellen der Zwiebelschuppen andere Unterschiede gefunden. Ungleich verhalten sich die benutzten Farbstoffe und Rosanilin und Magdalarot auch gegenüber diffuser Anfärbbarkeit nekrotischen oder nur gequollenen Plasmas.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Höfler, K.-Wien, **Plasmolyse mit Natriumkarbonat.** (Protoplasma **40**, 426, 1951). (35 S.)

Neben den außerordentlichen Unterschieden in der Resistenz der Gewebezellen höherer Pflanzen gegen das Plasmolytikum werden in einem weiteren Abschnitt die wenig empfindlichen Algenzellen behandelt, die oft tagelang Sodaplasmolyse ertragen. Diese Resistenzunterschiede können auf solchen der Durchlässigkeit des Plasmalemma (also der Intrabilität), wie wahrscheinlich in vorliegenden Fällen, oder auf unterschiedlicher Empfindlichkeit des Zytoplasmas beruhen. Bei den Blütenpflanzen ist das Plasmalemma schwach (Allium) bis höchstens mäßig stark ausgebildet, bei den Algen mäßig bis sehr stark. Eine Sonderstellung zeigt Spirogyra, die eine „bunte Nekrose" ergibt und wie Allium zur Restitution des beim Plasmolysieren gestörten Plasmalemma Ca benötigt.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Url, W.-Wien, **Permeabilitätsverteilung in den Zellen des Stengels von Taraxacum officinale und anderer krautiger Pflanzen.** (Protoplasma **40**, 475, 1951). (27 S.)

Beim Vergleich der Oberhaut mit der darunter gelegenen Schicht ist erstere gegen die verschiedensten Disosmotika zufolge der plasmometrischen Bestimmungen stärker permeabel; die Rückdehnungsgeschwindigkeiten beider Schichten verhalten sich wie 4 (oder oft nur 3):1, d. h., sie können aus dem Löslichkeitsprinzip gedeutet und auf ungleiches Lösungsvermögen der als Lösungsmittel der Diosmotika wirkenden Plasmaphasen zurückgeführt werden. Höhere Verhältniswerte sind nur beim Harnstoff in Fällen gefunden, in denen der Oberhaut zusätzlich der „Porenweg" offen steht. Bei dem noch spärlichen Zahlenmaterial kann vorläufig festgestellt werden, daß jener Verhältniswert bei den Glyzerintypen für Glyzerin höher als für Amide, bei den Harnstofftypen umgekehrt ist. Bei Taraxacum zeigt die rote Basalzone in beiden, vor allem aber in der Oberhaut, Annäherung an oder typische Ausbildung des Harnstofftyps.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Troll, W.-Mainz, **Die protoplasmatische Organisation.** (Protoplasma **40**, 541, 1951). (14 S.)

Die dem Gedächtnis E. v. Brückes (1861) gewidmeten Ausführungen setzen mit begrifflicher Klärung der Organisation ein, suchen auf dieser Grundlage das Problem im Hinblick auf die Organisation in Plastiden und in Chromosomen (hingegen beim Zytoplasma nur postuliert) zu entwickeln und behandeln die

Wirksamkeit der Enzyme bei der Zelltätigkeit. Es ergibt sich die Folgerung, daß der Gedanke, Leben sei mit der Existenz von („richtigen") Eiweißmolekeln gegeben (P. Jordan) abzulehnen sei; Leben ist vielmehr stets protoplasmatisch und als Systemeigenschaft an die Zelle gebunden (M. Hartmann). Die eingehendere Stellungnahme zur Kolloidik wäre erwünscht gewesen.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Keller, R. und S. S. Wanderman-New York, **Versuche mit Fernwirkungen des Protoplasmas.** (Protoplasma **40**, 614, 1951). (3 S.)

In Abbildungen dargelegte Färbungsversuche mit elektropolaren Farbstoffen veranlassen die Folgerung, daß lebendes Protoplasma ein über die Zellwand hinausgreifendes elektrisches Feld aufweise, in welchem die Farbstoffe Anziehungen und Abstoßungen unterliegen.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

b) Medizin, Chemie (einschließlich Hygiene)

Wagner, W.-H. und Bredehorst, H.-Frankfurt a. M., **Das Wesen der Trypaflavin-Agglutination unter besonderer Berücksichtigung der Verhältnisse bei Shigella dysenteriae.** (Naturwiss. **38**, 529, 1951). (2 S.)

Die Agglutination der Bakterien mit dem Farbstoff dürfte auf elektrostatischer Adsorption seiner Kationen an der negativen Oberfläche der Bakterien beruhen. Unterschiede endotoxinhaltiger und -freier Formen werden mit verschiedenem IEP erklärt; die dafür zu fordernden Elektrophoreseversuche wurden begonnen.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Schäfer, W., Munk, Kl. und Armbruster, O.-Tübingen, **Eigenschaften tierischer Virusarten, untersucht an den Geflügelpestviren als Modell. III.** (Z. Naturforsch. **7b**, 29, 1952). (5 S.)

Durch fraktioniertes Zentrifugieren und nachfolgende Elektrophorese dargestellte Präparate des Virus der klassischen Krankheit ergeben nach Messungen der Ultrazentrifugierung und Diffusion in 0,09 m NaCl und 0,01 m Phosphatpuffer etwa kugelige Teilchen, die elektronenoptisch einen mittleren Durchmesser von 70 mμ zeigen und ein Teilchengewicht von $150 \cdot 10^6$ haben. Ob in salzarmen Lösungen kleinere Einheiten vorliegen, ist wegen Materialmangel nicht untersucht worden. Beim Virus der atypischen Krankheit war elektrophoretische Reinigung nicht möglich und wurden Sedimentations- und Diffusionsmessungen durch Wirtsproteine gestört.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

c) Pharmazeutische und kosmetische Präparate

Jacobi, O. und G. Lantzsch-Wiesbaden, **Beitrag zur Messung der Penetration und Tiefenwirkung von Salben an der lebenden menschlichen Haut.** (Pharmazeut. Zentralhalle **91**, 6, 1952). (4 S.)

Nach einem Literaturüberblick geben Verff. eine neuartige Methode zur Prüfung der Resorption von Salben und Cremes durch die intakte menschliche Haut an. Dabei wird die von der Haut resorbierte bzw. in dieselbe penetrierte, angefärbte Salbenmenge (Beispiele für 6 handelsübliche Salben) kolorimetrisch mittels eines Pulfrich-Photometers bestimmt.

R. Schäff (Frankfurt-M.)

X. Nahrungsmittel (einschließlich Gärungserzeugnisse)

Schild, E. und H. Fischer-Weihenstephan, **Über die Verwendung von Spezialwalzen zur Verbesserung der Bierstabilität.** (Brauwissenschaft **1951**, 99). (2 S.)

Durch Variation der Mälzungs- und Darrbedingungen lassen sich Spezialmalze (Caramel-, Carapilsmalze) herstellen, welche sich infolge besonderen Eigenschaften als Zusatzmalze zur Verbesserung der Stabilität der Biere besonders eignen. Die wichtigste Eigenschaft derartiger Malze ist ihr hoher Gehalt an Reduktonen, welche eine das Redoxpotential von Würze und Bier verbessernde Wirkung besitzen. Dadurch wird der ungünstige Einfluß des Luftsauerstoffs beim Abfüllen des Bieres, der zu unerwünschten Veränderungen der Farbe, des Geschmacks und der kolloiden Stabilität des Bieres Anlaß gibt, in befriedigender Weise ausgeschaltet, was sonst nur durch nach dem deutschen Reinheitsgebot unstatthaften Zusatz von Ascorbinsäure zu erreichen ist.

H. Lüers (Rottach-Egern)

Paukner, V.-München, **Die objektive Mürbigkeitsmessung zur Bestimmung des Malzlösungsgrades.** (Brauwissenschaft **1951**, 138, 171, 187). (12 S.)

Bei der Keimung der Gerste in der Mälzerei erfolgt auf dem Wege enzymatischer Vorgänge eine Strukturänderung des Kornes, die sich mechanisch in einem Mürbewerden desselben äußert. Man nennt sie die Lösung (modification engl.) des Malzes. Vom Lösungsgrad des Malzes hängt seine Qualität ab. Verf. verwendet zur objektiven Feststellung des Lösungsgrades einen von der Fa. Brabender O.H. Duisburg sinnvoll konstruierten Härteprüfer, der in einem Diagramm, das planimetrisch ausgewertet wird, die spezifische Zerkleinerungsarbeit in cmg*/g Malz als Maß für die Mürbigkeit des Malzes liefert. Sämtliche Faktoren, welche das Diagramm beeinflussen können, seien sie im Malz oder in der Konstruktion der Apparatur gelegen, werden einer systematischen und erschöpfenden Analyse unterzogen, mit dem Erfolg, daß das neue Verfahren den Anspruch der Objektivität erheben darf.

H. Lüers (Rottach-Egern)

Raible, K.-München, **Ein Beitrag zur Frage „Trub und Gärung".** (Brauwissenschaft **1951**, 143). (7 S.)

In Laboratoriumswürzen wurde der Gärverlauf in trubhaltiger, teilweise und völlig von Trub befreiten Würzen verfolgt. Den Gesamttrub enthaltende Würzen vergären in Abhängigkeit von der anwesenden Trubmenge rascher als geklärte. Nährlösungen, die durch chemisch indifferente Körper künstlich getrübt wurden, lieferten das gleiche Ergebnis. Für die Ursache der Gärungsanregung kommt nicht die Gesamtoberfläche, sondern das Gesamtvolumen der Trübungsstoffe pro Raumeinheit in Betracht, jedenfalls solange die mittlere Teilchengröße sich in den Grenzen von 5 und 40 μ bewegt. Der Kühl- oder Feintrub beeinflußt die Gärintensität in wechselnder, nicht besonders ausgeprägter Weise, wobei vermutlich vorwiegend der Dispersitätsgrad von Bedeutung ist.

H. Lüers (Rottach-Egern)

Hartong, B. D.-Amersfoort, **Frühmethoden zur Bestimmung der Bierstabilität.** (Brauwissenschaft **1951**, 193). (4 S.)

Die Bierstabilität wird hauptsächlich beherrscht vom Hydratations- oder Quellungszustand der Kolloide und dem Redoxzustand des Bieres. Als Frühmethoden zur Vorhersage der Bierstabilität werden folgende

beschrieben: 1. eine abgekürzte direkte Haltbarkeitsbestimmung. 2. Die Ammonsulfatfällungsgerbee als Maßstab für den Quellungszustand der Kolloide. 3. Die Entfärbungsgeschwindigkeit des Dichlorphenolindophenols als Maßstab des Redoxzustandes. 4. Eine photometrische Methode, welche das Disponiertsein zur Trübung anzeigt. 5. Eine photometrische Methode, welche die Tendenz zur Rotstichigkeit anzeigt.

H. Lüers (Rottach-Egern)

Sandegren, E.-Stockholm, **Praktische Ergebnisse aus dem Gebiet der Eiweißforschung.** (Brauwissenschaft **1951**, 197).

Ausgehend von der Bedeutung der Eiweißkörper für die Eigenschaften des Bieres werden besonders die Eigenschaften des β-Globulins erörtert, das sich nach neueren Forschungen zusammen mit Gerbstoffen als der Hauptbestandteil der Kälte- und Oxydationstrübungen des Bieres erwiesen hat. Praktische Versuche zielten darauf hinaus, durch Ansäuern der Maische bis zum isoelektrischen Punkt des β-Globulins dieses aus der Würze zu entfernen und damit eine Verbesserung der Stabilität des Bieres hinsichtlich von Trübungen zu erzielen.

H. Lüers (Rottach-Egern)

XI. Agrikulturchemie und Schädlingsbekämpfung

Boischot, P.-Versailles, **Untersuchungen der landwirtschaftlichen Versuchsstationen (1950).** (Ann. Agronomiques **2**, 486—725, 1951). (239 S.)

Über die im Jahre 1950 von den agronomischen Stationen ausgeführten Untersuchungen (in Frankreich) wird in einem umfangreichen Sonderheft ein systematischer Bericht gegeben, den ein Vorwort des Direktors der Zentralstation, P. Boischot, einleitet. Hinzuweisen ist insbesondere auf die Abschnitte Physik und Chemie des Bodens.

L. Hock (Marburg/L.)

XII. Gerberei (einschließlich Kunstleder)

Batzer, H. und G. Weißenberger-Freiburg/Br., **Gerbversuche mit Polyamiden.** (Makromol. Chem. **7**, 320, 1952). ($7^1/_2$ S.)

Bei der Gerbung von Hautpulver und synthetischem Polyamid (Igamid 6 A) mit Quebracho ergibt sich ein nahezu identischer Verlauf der Gerbstoffaufnahme, wenn man diese auf den Stickstoffgehalt der beiden Substanzen bezieht. — Der aufgenommene Quebrachogerbstoff läßt sich nach Nitrierung mit HNO_2 und Bildung des leicht löslichen Nitronsäuresalzes in beiden Fällen völlig wieder auswaschen. — Daraus wird geschlossen, daß der verwendete Gerbstoff keine Hauptvalenzbindung mit dem Kollagen eingeht und daß der Bindungsmechanismus des Gerbstoffs mit Haut und Igamid sehr ähnlich, wenn nicht identisch ist. Aus Analogieschlüssen zur makromolekularen Chemie wird die Wahrscheinlichkeit einer Vernetzungsreaktion bei der Gerbung in Abrede gestellt: durch Vernetzung makromolekularer Substanzen erhält man entweder harte oder kautschukelastische Stoffe. Leder ist jedoch gegenüber getrocknetem Kollagen geschmeidig, so daß die Gerbung als eine „Weichmachung" bezeichnet wird. Nach Ansicht der Verff. hat der Gerbstoff die weitere Aufgabe, die Hydratationszentren des Kollagens zu blokkieren und so vor hydrolytischen Einflüssen zu schützen. Die Gerbung wird deshalb als „dehydratisierende Weichmachung" aufgefaßt.

H. Grunewald (Niederseßmar/Rhld.)

Batzer, H. und G. Petry-Freiburg/Br., **Über Gerbung und Entgerbung von elastischen und kollagenen Fasern.** (Makromol. Chem. **7**, 328, 1952). (6 S.)

Gegerbte Elastin- und Kollagenfasern können durch Nitrierung des angewandten Quebrachogerbstoffes völlig entgerbt werden. Dabei werden die physikalischen Eigenschaften der ungegerbten Fasern wiederhergestellt. — Elastin verliert durch Gerbung seine Elastizität, gewinnt sie aber nach der Entgerbung zurück, wie aus dem Kraft-Dehnungs-Diagramm hervorgeht. — Kollagenes Material verhält sich sowohl im gegerbten als auch im entgerbten Zustand gegenüber polarisiertem Licht anisotrop. Ungedehnt gegerbte Elastinfasern zeigen in allen Stadien Isotropie, während die im gedehnten Zustand gegerbte Elastinfaser ungegerbt und entgerbt anisotrop, im gegerbten Zustand dagegen isotrop ist. — Diese Befunde werden als Stütze für die Auffassung der Gerbung als „dehydratisierende Weichmachung" des Kollagens bezeichnet.

H. Grunewald (Niederseßmar/Rhld.)

XIV. Ton, Zement, Glas, anorganische Farbstoffe

Henglein, F. A.-Karlsruhe, **Makromoleküle in Bausteinen der Technik und Natur.** (Makromol. Chem. **6**, 71, 1951). (7 S.)

Die vierwertigen Elemente Kohlenstoff und Silizium, bekanntlich befähigt, bei ihren kleinen Atomradien Tetraeder zu bilden, die nun ihrerseits durch Verknüpfung mittels zweiwertiger Brückenatome Ketten, Schichtengitter und Raumvernetzungen erzeugen können (z. B. bei den Silikaten), sind auf diesem Wege in der Lage, weiter noch „Übermoleküle" (Makromoleküle) zu bilden, indem bei solchen Ketten, Schichtengittern usw. organischer oder anorganischer Art durch neue mehrwertige „Brückenatome" ein raumvernetztes Gebilde entsteht (z. B. Ziegel, Kalkstein, Protopektin); die Entstehung solcher Übermoleküle ist der Grund für das Auftreten bestimmter Festigkeiten bei den Bausteinen der Natur wie auch künstlich erzeugter Produkte. Am Beispiel von Kunststeinen, die nach Art der Kalksandsteine unter Mitverwendung von Natriumhydroxyd bei der hydrothermalen Härtung hergestellt werden, wird gezeigt, daß die Güte des erzielten Steins auf der Bildung von „Übermolekülen" aus Siliziumdioxyd-Körnern (= Raumvernetzung zu geeigneten Makromolekülen) durch Vernetzung mit Metallionen (= Kalziumionen) beruht. Durch die Einwirkung der Natronlauge werden die durch Vernetzung mittels Sauerstoff nach dem Schema $= Si - O - Si =$ aneinandergebundenen Tetraeder des Siliziumdioxyds an der Oberfläche wieder gelöst; das Natriumion tritt zu dem negativ geladenen Sauerstoffatom und das Hydroxylion an die frei gewordene Ecke des benachbarten Tetraeders, so daß die Oberfläche der Quarzsandkörner stark hydratisiert ist; nun tritt mit Metalloxyden ein Austausch ein, derart, daß Natriumhydroxyd wieder mindestens teilweise frei wird und eine Brückenbildung $— Si — O — Ca — O — Si —$ zustande kommt, d. h. die zunächst getrennten Tetraeder kommen wieder zusammen, nur bildet jetzt ein Kalziumatom die Brücke zwischen zwei Sauerstoffatomen. — Am Beispiel des Protopektins konnte schon früher (F. A. Henglein, J. makromol. Chemie **1**, 121, 1943; M. Hann, Makrom. Chemie **4**, 184, 1949; F. A. Henglein, „Forschungen u. Fortschritte", 184, 1950) festgestellt werden, daß eine Vernetzung von benachbarten, kettenförmigen Pektin-Makromolekülen durch Metallionenbrücken vorliegt. Durch Verknüpfung von benachbarten Fadenmolekülen der Pektine, d. h. von Polygalakturonsäure, deren Karboxylgruppen nur teilweise mit Methylalko-

hol verestert sind, an den noch freien Karboxylgruppen mittels Kalziumionen entstehen „Übermoleküle", eben das Protopektin; in der Richtung der Galakturonsäurekette sind die Atome durch Hauptvalenz gebunden und in den beiden anderen Richtungen durch Kalziumionen, so daß ein Hauptvalenz-Ionengitter gebildet wird.

W. Wittelsbach (Karlsruhe)

Gregg, S. J. und A. Behrens-Exeter, **Die Massedichte von Kaolin.** (J. appl. Chem. **1**, Suppl. Issue 2, 139, 1951). ($2^1/_2$ S.)

Die Untersuchung erstreckt sich auf die Änderung der Massedichte, ausgedrückt durch das Massevolumen V in ccm/g feste Phase. Verwendet wurde Georgia-Kaolin der Teilchengröße 5—10 μ, mit steigend bekanntem Feuchtigkeitsgehalt. Gegenüber völlig trokkenem Kaolin (im Vakuum) ist V um 15% kleiner, wenn der Wassergehalt etwa einer monomolekularen Schicht auf den Kaolinteilchen entspricht (0,1—0,15% H_2O) und steigt dann langsam wieder an, so daß die monomolekulare Schicht einen wesentlich größeren Einfluß auf den Wert von V hat als die nächsten 15 molekularen Wasserhüllen, entsprechend 1,3% Feuchtigkeit.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

Rossi, C. und R. Baldacci-Genua, **Bestimmung der Teilchengröße feiner Pulver unter besonderer Berücksichtigung der Kaoline.** (J. Appl. Chem. **1**, 446, 1951). (6 S.)

Mittels einer hydrostatischen Schwimmerwaage bestimmen Verff. die Sedimentationskurven einiger Kaoline und Bentonite unter Zusatz geringer Mengen von NaOH, Na_3PO_4 oder $Na_2P_4O_7$ zur Vermeidung von Flockungen und zur Erzielung des geringsten Sedimentvolumens. Der an einer bestimmten Stelle der Suspension befindliche Schwimmer wird in bestimmten Zeitabständen t nach der Zeit $t = 0$ gewogen. Aus den ermittelten Dichten der durch die Sedimentation sich verändernden Suspension wird nach $d^2 = 12 \cdot h d_s \eta \cdot \Delta_0 / [(d_s - d_L) \cdot P \cdot g]$ der mittlere Teilchendurchmesser (d) bestimmt, wobei h die Länge des Schwimmers, d_s und d_L die Dichten der Suspension bzw. des Suspensionsmittels sind. η ist die Viskosität, P die Anzahl Gramm fester Teilchen pro ccm Suspension, g die Beschleunigung durch die Schwerkraft, Δ_0 die Kurventangente zur Zeit $t = 0$. Weiterhin ergibt sich aus den Bestimmungen die Möglichkeit, Aussagen über die Korngrößeverteilung zu machen.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

Vetter, H., **Zum Problem der Kaolinisierung.** (Ber. Dtsch. Keram. Ges. 28, 483, 1951). (9 S.)

Unter Bezugnahme auf die geologischen Verhältnisse und den Mineralbestand der deutschen Kaolinlagerstätten und ihrer Ursprungsgesteine kommt Verf. zu dem Schluß, daß alle die genannten Vorkommen eindeutig von der Oberfläche her kaolinisiert sind, wenngleich auch andere Entstehungsarten (z. B. hydrothermal) örtlich möglich sind, und daß der Zeitfaktor bei der Einwirkung der verdünnten Lösungen die Hauptrolle spielte. In bezug auf die regionale Verbreitung sind die Kaolinlagerstätten an eine präozeäne oder auch prätertiäre Landoberfläche gebunden und stellen die noch erhaltenen Reste früher ganz erheblich größerer Kaolindecken dar. Sie sind auch nicht mit den Braunkohlen des Eozäns in Verbindung zu bringen, sondern sind präozän, ja sogar älter als die obere Kreide. Mindestens ein Teil des Kaolinierungsprozesses geht vielleicht bis an den Ausgang des Devons zurück. Hiermit entfällt auch bereits die von anderer Seite (R. Schwarz) abgelehnte Theorie der Kaolinisierung durch humushaltige Wässer. Nur eine tiefgreifende tropische Verwitterung von riesigen regionalen Ausmaßen kann solche Wirkungen hervorgebracht haben. Wieweit aber Kaolinisierung und Lateralisierung, von Harrassowitz deutlich charakterisiert, nun doch den gleichen oder anderen Umweltbedingungen zugeschrieben werden müssen, sind noch offene Fragen.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

Milligan, W. O. und H. B. Weiser, **(Kristall)-Orientierungseffekte bei transparenten Tonerdefilmen.** (J. Phys. Coll. Chem. **55**, 490, 1951). (6 S.)

Durch Verdampfen des Wassergehaltes eines hoch thixotropen Tonerdesols bei Raumtemperatur bis zur Trockne konnten transparente Filme erhalten werden; diese waren noch nicht reines γ-Al_2O_3, sondern enthielten noch Wasseranteile. Es gelang, einen Film aus γ-AlOOH, wenn man ihn durch Erhitzen auf 600 bis 800° C in γ-Al_2O_3 umwandelte, in seiner transparenten Form zu erhalten; auch zeigten diese Filme bei der Untersuchung mittels Elektronen-Interferenz, daß die Kristallite gerichtet bzw. orientiert sind; mittels Röntgenstrahlen-Interferenzen konnte festgestellt werden, daß bei verhältnismäßig dicken Filmen aus γ-AlOOH und aus γ-Al_2O_3 in gleicher Weise eine Orientierung der Kristalle im filmartigen Gebilde besteht.

In gleicher Weise wurden auch Filme hergestellt und untersucht, die aus γ-$Al_2O_3 \cdot H_2O$ bestanden; auch bei diesen ergaben sich ähnliche Resultate, wobei ebenfalls festgestellt wurde, daß wahrscheinlich die bei der Trocknung des Gels herrschende Spannung auf den Orientierungsprozeß nicht ohne Einfluß ist.

W. Wittelsbach (Karlsruhe)

XV. Metallforschung (einschließlich Sintermetalle)

Elze, J. und H. Grüss, **Über Glanzmessungen zur Beurteilung von metallischen Oberflächen.** (Metalloberfläche **A 6**, 17, 1952). ($6^1/_2$ S.)

Aufbau und Arbeitsweise eines Glanzmeßgerätes werden beschrieben, mit dem die streng gerichtete Reflexion, die Reflexion innerhalb eines wählbaren Streubereiches und die Astigmasie der Streureflexion gemessen werden können. Das Gerät, das sich durch hohe Präzision der Justiereinrichtungen auszeichnet, liefert einwandfreie, reproduzierbare Meßwerte. Gerät und Verfahren haben sich bei der Untersuchung von chemischen Glänzverfahren, von galvanischen Glanzniederschlägen und von Korrosionseinwirkungen auf glänzenden Metallflächen bewährt.

F. Peters (Hagen)

Hefele, H.-Stuttgart, **Beitrag zur Kurzprüfung galvanischer Chrom/Nickel-Überzüge auf Korrosionsbeständigkeit.** (Metalloberfläche **B 4**, 17, 1952). ($7^1/_2$ S.)

Die verschiedenen Formen der atmosphärischen Korrosion wie Poren- und Blasenbildung, Rißbildung und Abblätern des Überzugs und die bekannten Korrosionskurzprüfungen zur Ermittlung der zu erwartenden Korrosionsbeständigkeit wie Salznebelprüfung, feuchte Lagerung, Schichtdickenmessungen und Porenprüfverfahren werden besprochen. Erfahrungen mit der Ferroxylprobe und eine Salzsäurenebelprobe, die sich seit längerer Zeit zur Prüfung verchromter Me-Teile bewährte, werden mitgeteilt.

F. Peters (Hagen)

Piatti, L.-Winterthur, **Veränderungen von Korrosionen durch Netzmittel. II. Der Einfluß nichtionogener Netzmittel.** (Werkstoffe und Korrosion 2, 441, 1951). (2 S.)

Durch Zusatz von oberflächenaktiven Stoffen zum Leitungswasser kann die Lochkorrosion von unlegiertem Stahl vermieden werden. Es tritt nur noch abtragende Narbenkorrosion auf. Nichtionogene Netzmittel sind dabei wirksamer als anionaktive. Durch stärkere Erniedrigung der Oberflächenspannung des Wassers durch Zusatz von 4% des Netzmittels wird die Wirkung erhöht. Die chemische Beschaffenheit des verwendeten Netzmittels scheint eine wesentliche Bedeutung zu haben.

F. Peters (Hagen)

Roll, A.-Stuttgart, **Über den Einfluß von Ultraschall auf elektrolytische Vorgänge. V. Der Einfluß von Ultraschall auf die Eigenschaften elektrolytisch abgeschiedener Metalle.** (Z. Metallkunde 42, 271, 1951). ($2^1/_2$ S.)

Oberfläche, Kristallgefüge, Mikrohärte und Struktur unter Ultraschalleinwirkung elektrolytisch abgeschiedener Metallschichten wurden untersucht. Die Oberflächen der Niederschläge werden durch Ultraschall nicht wesentlich beeinflußt. Lediglich die äußeren Bedingungen für das Entstehen bestimmter Niederschlagsformen werden zu den Gebieten höherer Stromdichten verschoben. Diese Einwirkung hängt nur von der Intensität ab. Ein Einfluß der Frequenz tritt erst bei höheren Frequenzen auf, bei denen sich stehende Wellen bilden und das Metall sich in Streifen mit der Breite einer halben Wellenlänge abscheidet. Bei mit Kavitation verbundenen großen Schallintensitäten erfolgen mechanische Beschädigungen der Oberfläche. Ultraschall ändert das Kristallgefüge in gleicher Weise wie mechanische Rührung. Mikrohärte und Struktur bleiben unbeeinflußt.

F. Peters (Hagen)

XVI. Technische Öle, Schmiermittel, Brennstoffe

Urlass, R.-Hamburg, **Normblattentwürfe „Normalschmieröle", „Schmieröle D"-sowie „Dunkle Schmieröle und Achsenöle".** (Erdöl und Kohle 5, 33, 1952.) ($5^1/_2$ S.)

Die bezüglichen Normblattentwürfe DIN 51501, 51504 und 51505 werden zur Erörterung gestellt.

L. Hock (Marburg/L.)

Umstätter, H.-Berlin-Dahlem, **Viskosimeter zu DIN 51 550 Bl. 1 bis 6 (Entwurf Februar 1952).** (Erdöl und Kohle 5, 104, 1952). ($12^1/_3$ S.)

Die vom Fachausschuß Mineralöl- und Brennstoff-Normung ausgearbeiteten Normblattentwürfe DIN 51 550, Blatt 1—6, über die Bestimmung der Viskosität, werden hier zur Erörterung gestellt.

L. Hock (Marburg/L.)

XVII. Laboratoriumsverfahren

a) Methoden und Geräte

Mahl, H.-Mosbach-Baden, **Das Elektronenmikroskop in der Metallkunde.** (Metall 6, 68, 1952.) (4 S.)

Die Technik der zur Oberflächenabbildung gebräuchlichen Verfahren der Elektronenmikroskopie wird kurz beschrieben: des Lackabdruckverfahrens, des Oxydabdruckverfahrens, des Matrizenabdruckverfahrens und der gezielten Abdruckverfahren. An Hand einiger Beispiele wird die praktische Anwendbarkeit erläutert.

F. Peters (Hagen)

Batzer, H. und H. Fischer-Freiburg i. Br., **Über die Verwendung wasserlöslicher makromolekularer Stoffe in der histologischen Technik.** (Makromolek. Chem. 7, 168, 1951). (9 S.)

Um ungeschrumpfte Objekte gut schneidbarer Konsistenz zu bekommen, wird in wasserhaltigem Medium gearbeitet und werden zum Einbetten gut und rasch ins Objekt diffundierende Substanzen, die nach ihrem Durchtränken gute Schneidbarkeit gewährleisten, gesucht; außerdem sollen extreme p_H-Veränderungen ausgeschlossen bleiben. Nach Vorversuchen mit Pektinen, die wegen ungenügender Konsistenz aufgegeben wurden, ist ein Verfahren mit wachsenden Konzentrationen wäßriger Lösungen Polyvinylalkohol („Polyviol", Brechungsindex 1,490, η-Grenzwert 0,043, durchschnittlicher Polymerisationsgrad 300) gefunden worden, denen nach Erreichen von 10% in steigenden Mengen Polyvinylpyrrolidon („Kollidon 30", Brechungszahl 1,500, η 0,02, Mol.-Gew. berechnet zu 20000) beigemischt wird. Die richtige Konsistenz des Objekts für Schnittdicken von 5 μ ergibt sich dann durch Entwässern über Silikagel (2—3 Tage) oder durch Behandeln mit Infrarot bei 40° (einige Stunden). Gefärbte Schnitte werden nicht in Kanadabalsam, sondern in Kollidon-Polyvinylalkohollösungen eingeschlossen. Die Brauchbarkeit wird an verarbeiteten Sehnengeweben belegt.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Hellfritz, H.-Mainz, **Über ein neues schnellmessendes Osmometer.** (Makrom. Chemie 7, 184, 1951). (6 S.)

Das neuentwickelte Osmometer verbindet die Einfachheit der Ausführung des G. V. Schulz-Osmometers mit dem Vorteil der raschen Gleichgewichtseinstellung (2—3 Stunden) des Fuoss-Mead-Typs, ohne daß störanfällige Bauteile wie Ventile usw. verwendet werden. Drei mit Schlitzen versehene Platten werden mit zwei Membranen zusammengeschraubt und bilden die Zelle. Die innere mit Ringnut versehene Platte trägt den Füllstutzen für die Lösung und die Kapillare. Verbrauch an Lösung ca. 7—10 ccm und an Lösungsmittel ca. 200-600 ccm. Vergleichsmessungen mit einem fraktionierten Polystyrol zeigen sehr genaue Übereinstimmung mit den im Schulz-Osmometer gemessenen Werten.

W. Trautvetter (Troisdorf)

Koomann, A.-Groningen, **Über die Messung mikroskopischer Objekte, speziell zur Verwendung bei Kerninhaltsbestimmungen.** (Z. Mikrosk. 60, 16, 1951). (10 S.)

Das Objekt wird durch ein Mikroskop mit Zeichenprisma betrachtet, in dessen Gesichtsfeld die Skala einer Meßvorrichtung erscheint. Die Meßvorrichtung und einige Vereinfachungen für die Objektausmessung werden beschrieben.

G. Haase (Frankfurt/Main)

Höpker, W.-Graz, **Eine Tonwerte- und Meß-Skala für die Mikrophotographie.** (Z. Mikrosk. 60, 251, 1951). ($5^1/_2$ S.)

Bei der Durchlicht-Mikrophotographie (MP) läßt sich bei Maßstäben von 10—100:1 mit feinkörnigem Aufnahmematerial und genügendem Kontrast alles subjektiv Erkennbare gut wiedergeben. Bei stärkeren Vergrößerungen ergeben sich Schwierigkeiten wegen der geringen Fokustiefe und der Kontrastminderung. Dazu kommen noch Schwankungen beim photographischen Prozeß. — Um die Extinktionswerte, um deren Wiedergabe es sich bei der MP handelt, objektiv bewerten zu können, schlägt der Verf. die Verwendung einer Tonwerte- und Meß-Skala vor, welche auf die

photographische Platte projiziert wird und den gleichen Negativ-Positiv-Prozeß wie die Objektaufnahme mitmacht. Die Skalen werden unmittelbar unter der Platte angebracht, so daß sie sich bei jeder Auszugslänge scharf projizieren lassen. Ein Schieber gibt einmal einen Teil der Platte frei für die Objektaufnahme, zum anderen läßt er einen schmalen Streifen frei, auf dem die Skalen aufgenommen werden. — Die Tonwerte-Skala wird in 16 Stufen eingeteilt. Verwendet wird ein nicht zu hart arbeitendes Negativmaterial. Man ermittelt die beiden Grenzbelichtungen, d. h. die Belichtungszeit, die auf dem Negativ gerade noch eine Schwärzung hervorruft, und die Zeit, die auf dem Positiv gerade noch eine Schwärzung ergibt. Die Differenz der beiden log dieser Werte wird durch 16 dividiert und mit dem Quotienten eine arithmetische Reihe von Logarithmen gebildet, die den Belichtungs-Zeiten der einzelnen Tonstufen entsprechen. Durch einfaches Kopieren wird von dieser Negativskala eine Positivskala hergestellt, ein entsprechender Streifen abgeschnitten und in den Schieber eingelegt. Die Positivskala ist so abgestimmt, daß bei streng einzuhaltender standardmäßiger Entwicklung ein Unterschied zwischen Untergrund und Feld 1, ferner zwischen Feld 15 und 16 nicht mehr erkennbar ist. 8 Abb. im Original.

P. Fleiter (Leverkusen)

Fuchs, O.-Konstanz, **Neue für die Technik geeignete Dispersoid-Analysenmethoden.** (Chem.-Ing.-Technik **24**, 25, 1952). ($6^3/_4$ S.)

Es wird über die Arbeiten von F. Zunker, D. Bachmann und R. Teucher berichtet, die möglichst einfache Formen der Dispersoidanalyse für technische Zwecke entwickelt haben. Die beiden Erstgenannten befassen sich mit der Verbesserung oder Vereinfachung bereits bekannter Methoden, die auf der Sedimentation von Dispersoiden in Flüssigkeiten bzw. der Messung der Durchlässigkeit des aufgehäuften Materials beruhen. Zunker ist bestrebt, die Kornverteilung in einer einzigen Meßgröße, der spez. Oberfläche (cm^2/cm^3) zu erfassen, die dann sowohl für die Kugel wie für den Würfel durch $0 = 6/d$ gegeben ist, wobei d sowohl den Kugeldurchmesser wie die Würfelkante bedeutet. Er hat zwecks Messung des zeitlichen Verlaufs eine eigene Schwimmwaage konstruiert. Zunker sowie Bachmann messen den zeitlichen Verlauf der Sedimentation dadurch, daß sie feststellen, welche Menge an Dispersoid in einer bestimmten Schichthöhe in einem bestimmten Augenblick noch vorhanden bzw. bis zu dieser Tiefe abgesunken ist. Bachmann, der auch der Vorbehandlung der Proben erhöhte Aufmerksamkeit zuwendet, hat die Sedimentationswaage von Odén (Kolloid-Z. **18**, 33, 1916) durch Einbau einer Federwaage erheblich verbessert. — Die dritte Arbeit von Teucher benutzt die Dispersion des Lichts in Abhängigkeit von der Teilchengröße, den sog. Mie-Effekt. Sie eröffnet die Möglichkeit einer fast augenblicklichen Messung und gestattet auch die Verfolgung der Bildung und des Verschwindens von Dispersionen. Zwecks Vermeidung einer bei den üblichen Streulichtmessungen auftretenden Zweideutigkeit wird zunächst auf die Teilchengröße durch Vergleich der Intensitäten des Streulichts unter zwei verschiedenen Winkeln geschlossen und dann erst darauf fußend aus der Intensität des Lichts die Teilchenzahl berechnet.

K. Steiner (Dachau)

XVIII. Industrielle Verfahrenstechnik

Gleichmann, H.-Eiserfeld, **Untersuchungen über die Möglichkeiten der Anwendung des Schwimm- und Sinkverfahrens bei der Aufbereitung des Siegerländer Spateisensteins** (Erzmetall **5**, 1, 1952). (8 S.)

Da Erfahrungen in dieser Hinsicht noch nicht vorlagen, wurde festgestellt, ob und mit welchen Ergebnissen die Schwereflüssigkeitsaufbereitung bei der Aufbereitung des Siegerländer Spateisensteins anwendbar ist. Die Ergebnisse der Untersuchungen, die an einer besonders schwierigen Erzsorte vorgenommen wurden, bestätigten die Anwendungsmöglichkeit des Verfahrens für den Bereich von 1,00—0,25 mm Korngröße. Das Schwimm- und Sinkverfahren würde in der Spateisensteinaufbereitung eine wesentliche Vereinfachung bringen.

F. Peters (Hagen)

Shiou-Chuan Sun-State College, Pa., **Zerstörung von Flotationsschaum mit starkem Hochfrequenzschall.** (Mining Engin. Oktober **1951**, 865). (3 S.)

Steife Schäume können durch bestimmte hochfrequente Schallwellen gebrochen und zerstört, schaumige Flüssigkeitsoberflächen geglättet werden. Die hierzu verwendbare Sirene ist von C. H. Allen und I. Rudnick (Journ. Am. Acoustical Soc. **19**, 857, 1947) beschrieben worden.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

Stäger, H.-Zürich, **Verleimungen mit warmhärtenden Kunststoffen.** (VDI-Zeitschr. **93**, 1045, 1951). (3 S.)

Die Erwärmung durch Hochfrequenzenergie bietet auch beim Verleimen mit warmhärtenden Kunststoffen wesentliche Vorteile. Versuche ergaben, daß nicht das Eindringen des Leimes in das Holz für die Bindung maßgebend ist, sondern der molekulare Aufbau und die Grenzflächenkräfte die Festigkeit der Leimverbindungen bestimmen. Kunststoffleime werden zweckmäßig mit Füllstoffen versetzt. Ihre Gebrauchsdauer und Spannzeiten verringern sich mit zunehmender Verleimungstemperatur. Mittels Hochfrequenzerwärmung können Leimverbindungen in wesentlich kürzeren Zeiten als bisher üblich hergestellt werden. Die Festigkeit der Leimfugen ist so hoch wie die der verleimten Hölzer.

F. Peters (Hagen)

Hiesinger, L.-Hanau, **Neuere Anwendungen der Hochvakuum-Aufdampftechnik zur Metallisierung von Kunststoffen.** (Kunststoffe **41**, 444, 1951). ($2^1/_2$ S.)

Verf. beschreibt die für das Metallisieren von Kunststoffen verwendeten neueren Vakuumverfahren: die Kathodenzerstäubung und das Aufdampfen von Metallen im Hochvakuum. Die Grundlagen der Verfahren, Bedampfungsapparate, die besonderen Eigenschaften der aufgedampften Schichten und einige Anwendungsbeispiele werden kurz besprochen.

R. Schäff (Framkfurt-M.)

Autoren-Register

zur Kolloid-Zeitschrift, Bd. 126 und 127 (1952)

O. = Originalarbeit, **R.** = Referat, **B.** = Bücherbesprechung, **S.** = Sammelbericht, **T.** = Tagungsbericht, **P. S.** = Patent-Sammelber., **W. K.** = Wissenschaftlicher Kurzbericht. Die erste, fette Zahl zeigt den Band (**126** oder **127**) an, die zweite die Seitenzahl

Abbott, N. J., Nyloneinzelfasern, Längung u. Relax. **R. 126,** 177
Abele, K., Plasmolyse u. Zellkern. **R. 126,** 180
Abere, J., H. Mark und W. P. Hoehnstein, Polymerisationsreaktionen u. Sauerstoff. **R. 126,** 166
Achhammer, B. G., F. W. Reinhart und G. M. Kline, Polyamidabbau, Mechanismus. **R. 126,** 176
Addink, N. W. H., Krebsproblem. **R. 126,** 183
Alexander, B. u. a. s. D. M. Surgenor
Alfrey, jr. T., A. I. Goldberg und J. A. Price, Mischpolymerisat, Viskosität verd. Lösung. **R. 126,** 167
Althouse, P. M. u. a. s. C. S. Nevin
Ambrose, E. J., s. A. Elliott
Ames, J. und A. M. D. Sampson, Nitrozellulose, elektronenmikr. **R. 127,** 54
Andersen, N. G. s. H. St. Roberts
Andronikova, N. N. s. M. O. Charmandarian
Arbiter, N., Flotat.-Geschw. u. -Nutzeff. **R. 126,** 188
Ariano, R., Pulverkautschuk u. Straßenbelag. **R. 126,** 57
Armbruster, O. u. a. s. W. Schäfer
A. S. T. M. Standards on Adhesives, 1950 (Klebstoffe, A. S. T. M.-Standards). **B. 127,** 43
Auerbach, R., Korrosion u. Phasen-Grenzlinien. **R. 126,** 185
Austerweil, G. und J. Wettly, Hochpolymere, Polymerisationsgrad u. Brechungszahl. **R. 126,** 170

Bachmann, G. B., C. L. Carlson u. a., Metallostyrole, Synthesen mit —. **R. 126,** 58
Backer, S. s. G. Susich
Badger, R. M. und R. H. Blaker, Nitrozellulosemolek. i. Lösg., Lichtstreuungsmethode. **R. 126,** 168
Badoche, M. und Li-Shu-Hua, Polyvinylderivate, spezif. Wärme. **R. 126,** 167
Balasz, N. L., Viskosität binärer Flüssigkeitsmischungen. **R. 126,** 158
Baldacci, R. s. C. Rossi
Balduin, H. s. P. Wieden
Band, V. s. R. F. Hunter
Bandow, F., Lumineszenz. Ergebnisse und Anwendungen in Physik, Chemie und Biologie. **B. 127,** 174
Bárány, E. und A. Palis, ATP-Actomyosin-Mischg., Viskositätsabfall. **R. 127,** 183
Barbezat, S. u. a. s. J. J. Trillat
Bastik, J., Adsorption von NH_3 usw. an Aktivkohle. **R. 127,** 177
Basu, S., Schellack-Lösungen, Depolaris. d. Streulichtes. **R. 127,** 175
Batzer, H. und H. Fischer, Histologische Technik. **R. 127,** 187
— H. Holtschmidt, F. Wiloth und B. Mohr, Polykondensate in Flüssigkeiten. **R. 126,** 165
— und G. Petry, Gerbung v. elast. u. kollag. Fasern. **R. 127,** 185
— und G. Weissberger, Gerbversuche mit Polyamiden. **R. 127,** 185
— und F. Wiloth, Polyester in Benzol, partiell. Molvol. **R. 126,** 170
Bauer, K. F., Metallbeschattung von Geweben. **R. 126,** 63
Baur, F. J. u. a. s. F. H. Mattson
Beaven, G. H., E. R. Holiday u. a., Aminosäuren in Prot., UV-Spektren. **R. 126,** 181
Beck, L. W. u. a. s. F. H. Mattson
Behrens, A. s. S. J. Gregg
Bekkedahl, N., F. A. Quinn und E. W. Zimmerman, Vulkanisation, synth. Kautschuke nach Peachey. **R. 126,** 163
Belcher, H. V. s. A. B. Bestul
Benesovsky, F., Pulvermetallurgie. 1950. **R. 126,** 185
— s. R. Kieffer
Berkowitz, N., Kohle, kolloide Struktur. **R. 126,** 161
Bernstein, R. B. s. R. D. Misch
Berry, K. L. und J. H. Peterson, „Teflon", Unters. mit radioakt. Indik. **R. 127,** 58
Bestul, A. B. und H. V. Belcher, Kautschuklösungen, Fließverhalt. v. konz. GR-S-. **R. 126,** 168
Beyerle, K., Ultrazentrifugen. **R. 126,** 186
Beyersdorfer, Kollagen-Fibrillen. **R. 126,** 178
Bhattacharya, A. K. und R. Kumar, Koagulation von Kolloiden. **R. 127,** 179
Van der Bie, G. J., Kupfer in Latex u. Gummi. **R. 126,** 63
Biel, H., Korrosionsschutz durch Metallspritzen. **R. 126,** 62
Birks, E. W. s. D. C. Jones
Blaker, R. H. s. R. M. Badger
Bockstiegel, G. und K. Lücke, Rekristallisationswärme, an Kupferdrähten. **R. 127,** 63
Bocquet, M., Heveakultur, afrikanische. **R. 126,** 162
Bode, O. s. E. Köhler,
de Boer, N. H. s. G. C. A. Schuit
Bogaty, H., A. M. Sookne und M. Harris, Wolle, in Lösungen v. Salzen u. Säuren. **R. 126,** 176
— Wolle, Verfilzen. **R. 127,** 181
— u. a. s. A. M. Sookne
Boischot, P., Landwirtsch. Versuchsstat., Untersuchungen. **R. 127,** 185
Bonhoeffer, K. F. s. G. Manecke
— L. Miller und U. Schindewolf, Ionenaustauscher, Membranpotential. **R. 127,** 48
— und U. Schindewolf Ionenaustauscher, Membranpotential. **R. 127,** 48
Bonsall, E. P. u. a. s. H. W. Melville
Bose, M. u. a. s. S. L. Gupta
Böttger, P., Wirbelsichter. **R. 126,** 64
Bouychou, J. G., Guayule. **R. 127,** 55
Boyer-Kawenoki, F. s. A. Dobry
Boyle, A. R. und F. J. Llewellyn, Staubwolken u. Pulver, elektrostat. Entzündbkt. **R. 126,** 61
— Metallstaube, statische Aufladg. **R. 126,** 61
Brandt, W., Adsorptionszeiten v. Gasmolek. **R. 127,** 50
Le Bras, J. u. a. s. R. Hildenbrand
Bräuer, M., Schall u. Ultraschall in Färberei. **R. 126,** 179
Bredehorst, H. s. W. H. Wagner
Bregman, J. I. u. a. s. H. P. Gregor

Breitenbach, J. W., E. L. Forster und A. J. Renner, Molekulargewichtsbestimmungen an Polyvinylchloriden. **O. 127,** 1
Breusch, F. L., Fettsäuren, Verbrenng. im tier. Organism. **R. 126,** 184
Brewster, J. H., Linearpolymere, Fasereigenschaften u. Seitenketten. **R. 126,** 177
Brill, R. und H. Mark, Makromoleküle, Kristallisation. **R. 126,** 169
Brodtmann, E., Kunstseide, Dauerstandsuntersuchungen. **R. 126,** 176
Bromberg, A. B. und S. A. Merekalow, Gelatinefilme, Ansisotropie d. Quellg. u. Doppelbr. **R. 126,** 60
Brown, C., Adsorbierte Filme. **R. 126,** 160
— G. L. s. W. D. Schroeder
Brüggemann, J., W. Krauss und J. Tiews, Vitamine A, D, chromatogr. Trenng. **R. 127,** 176
Buchdahl, R. s. L. E. Nielsen
Bueche, A. M. u. a. s. T. G. Fox
— F. s. P. Debye
— A. M., Polytrifluorchloräthylen, Schmelztemperatur. **R. 127,** 180
Bundesmann, H., Beregnungsapparatur. **R. 126,** 62
Bunji, B. s. W. Gründer
Bunn, C. W., Hochpolymere, Röntgenstrahlenstreuung. **R. 126,** 168
Buras, E. M. jr. u. a. s. Ch. F. Goldtwait
Burkart, W., Schleif- und Poliermittel. **R. 127,** 177
Burnett, G. M., Styrol, Photopolymerisation. **R. 127,** 180

Cadwell, D. E. u. a. s. W. Philipoff
Cann, J. R. und J. G. Kirkwood, Proteine, Fraktionierg. d. Elektroph. **R. 126,** 181
Carlson, C. L. u. a. s. G. B. Bachmann
Carman, P. C. und P. le R. Malherbe, Farbpigmente, Schnellbestimmg. d. Oberfl. **R. 126,** 161
Carteret, Y. u. a. s. B. Imelik
Cassidy, H. G., Adsorption und Chromatographie. **B. 127,** 42
Cerf, R., Polystyrolmolekül, Gestalt u. Strömungsdoppelbr. **R. 127,** 59
Cernia, E. und G. Cevidalli, Aluminiumoxyd, aus feinverteilt. Al-Chlorid. **R. 126,** 185
Cevidalli, G. s. E. Cernia
Chappel, F. P. s. G. F. Lothian
Charmandarian, M. O. und N. N. Andronikova, Kolloide, Entstehg. bei Gegenw. v. Elektrolyten. **R. 127,** 178
— Korrosion, u. Eisenoxydhydrat-Sol. **R. 127,** 178
Chatterji, A. C. und M. C. Rastogi, Liesegang'sche Ringe. **R. 127,** 47
Cherry, G. B., E. P. McCann und A. Parker, Bakterienfiltration, aus d. Luft großtechn. **R. 127,** 62
Cibula, G., Öle f. Textilindustrie. **R. 127,** 61
Claesson, S., R. Gehm und W. Kern, Polyphenylene, methylsubstituierte **R. 126,** 166
Cleverdon, D., Osmometrie, v. Hochpolymeren. **R. 126,** 187
— und D. Laker, Osmometrie Hochpolymerer. **R. 126,** 174
— — und P. G. Smith, Polymere Stoffe, math. Anal. v. Fraktionierungsdaten. **R. 127,** 49
Cohan, L. H. und J. H. L. Watson, Gasruß, Formfaktor. **R. 126,** 55
Cohn, W. E., Ribonukleotide, Ionenaust.-Trenng. **R. 126,** 181
Colichman, E. L., Oberfl. u. Grenzfl.Spgs-Titration. **R. 126,** 160
Conrad, C. M., V. W. Tripp und T. Mares, Reifencord, therm. Abbau. **R. 127,** 60
— u. a. s. V. W. Tripp
Conrady, R. G. s. M. E. Wadsworth
Cook, E. L. und N. Hackerman, Stahl, Adsorption v. polaren Verbdg. **R. 127,** 177
— M. A. u. a. s. M. E. Wadsworth
Cooke, S. R. B. u. a. s. W. Philipoff
Cooper, A. S. u. a. s. Ch. F. Goldtwait
— W., Styrolpolymerisation u. Diacylperoxyde. **R. 127,** 180
Corrin, M. L., Oberflächen v. Aktivkohlen aus Gasadsorpt. **R. 127,** 49
Corriveau, M. P. u. a. s. A. M. Gaudin.
Cossmann, G. s. E. Jenckel
Craig, L. C., Gegenstromverteilung. **R. 127,** 64
Cramer, Fr., Papierchromatographie d. Zucker. **R. 126,** 160
Cremer, E. und R. Müller, Chromatographie i. d. Gasphase. **R. 127,** 51
Crowe, R. W. und Ch. P. Smyth, Molekülrotation bei Fettsäureestern. **R. 127,** 47
Crussard, C. s. J. Friedel

Daimler, H., Untersuchungen über Desoxyribonucleinsäure und Clupein in der Ultrazentrifuge unter Anwendung einer neuen Universalregistriermethode. I. Teil. **O. 127,** 8
— Ultrazentrifuge und Registriermethode. II. Teil. **O. 127,** 177
Dalle Nogare, G., Pigmentproben für Elektronenmikroskopie. **R. 126,** 187
Damm, P., Fritz Hofmann z. 85. Geburtstag. **R. 127,** 44
Dandliker, W. B., Polystyrol-Latex, Lichtstreuung. **R. 126,** 168
Daniel, S. G., Adsorption an Metalloberflächen. **R. 127,** 177
Daruwalla, E. H. und G. M. Nabar, Einige Beobachtungen über das Verhalten einer Mischung von negativ geladenem kolloiden Eisen- und Chrom-Hydroxyd. **O. 127,** 33
Das, D. B., M. K. Mitra und J. F. Wareham, Aloefaser, chem. Zusammenstzg. **R. 126,** 175
Davies, J. T., Ionendiffusion durch Zellwände. **R. 127,** 46
— Kontaktpotentiale an Grenzfl. Öl—Waaser. **R. 127,** 53
— C. W. und T. G. Jones, Ionenaustauscher, Adsorpt.- u. Quellung. **R. 127,** 47
— und G. G. Thomas, Ionenaustauscherharze, molekulare Adsorption. **R. 127,** 47
Debye, P. und F. Bueche, Polystyrollösungen, Dielektr.-Konst. **R. 126,** 59
Delalande, A. u. a. s. J. J. Trillat
Dervichian, D. G., Mechanische Eigenschaften oberflächlicher Eiweißschichten. **O. 126,** 15
Dettmer, N. s. E. von Herrath
— I. Neckel und H. Ruska, Kollagene Fibrillen, elektronenmikr. Befunde. **R. 127,** 61
Dialer, K. und K. Vogler, Polyvinylpyrrolidon, Molgew.-Vertlg. **R. 126,** 170
Dickel, G. und K. Titzmann, Ionenaustauscher im Laboratorium. **R. 127,** 45
Dinegar, R. H. s. C. K. La Mer
Dobrowsky, A., Über eine algebraische Berechnung der axialsymmetrischen Diffusion und ihre Darstellung durch ein hydrodynamisches Modell. **O. 126,** 1
— Diffusionsströmung, Methode d. Strömungsteiler. **O. 127,** 144
Dobry, A. und F. Boyer-Kawenoki, Polyacrylsäure, osmot., viskosim. u. opt. **R. 126,** 172
Domin, P. Kunststoffe. **R. 126,** 165
Dorenfeld, A. C., Flotationsversuche, Faktor-Rechnung. **R. 127,** 47
Doty, P. u. a. s. M. J. Schick

Dowden, D. A., Katalyse, heterogene, theor. Grundl. **R. 126,** 161
Drawert, H., Isolelektr. Punkt, v. lebd. Plasma. **R. 126,** 180
— Vitalfärbung pflanzl. Zellen. **R. 126,** 63
— Isoelektr. Punkt lebd. Plasmas. **R. 127,** 175
Drubba, H. s. H. H. Rust
Duveau, N. s. F. Ecochard
Dyer, E. und W. C. Meisenhelder, Mischpolymerisation mit Styrol. **R. 126,** 59

Eberhardt, E., H. Kern und H. Klumb, Quarzfäden. **R. 126,** 59
Ecochard, F. und N. Duveau, Mischpolyamid. **R. 127,** 58
Edeleanu, C. und U. R. Evans, Aluminium, Korrosion. **R. 127,** 63
Edsall, J. T., Proteinmoleküle, dielektr. Dispers. u. Strömungsdoppelbr. **R. 127,** 62
Van Eijk van Voorthuijsen, J. J. B. und P. Franzen, Katalysatoren, Ni-SiO_2. **R. 127,** 178
El Gobeily, M. A. s. R. I. Razouk
Elliott, A. und E. J. Ambrose, Polypeptide u. Proteine, Kettenfaltg. **R. 126,** 182
Elliot, H. A. u. a. s. F. T. Lindgren.
Elly, J., R. N. Haward und W. Simpson, Styrol-Polymerisation. **R. 127,** 57
El Wakkad, S. E. S. und T. M. Salem, Quecksilberelektrode, Oxydfilme. **R. 126,** 160
Elze, J. und H. Grüss, Glanzmessg. an metall. Oberfl. **R. 127,** 186
Ender, W., Perlonfärberei. **R. 126,** 179
Endress, F., Fasern, chemische, u. Verfahrenstechnik. **R. 126,** 177
v. Engelhardt, W. und E. Schindewolf, Tonsuspensionen, Filtration. **O. 127,** 150
Erbacher, O., Ionenadsorption a. Metalloberfl. **R. 126,** 159
Erdmann, R., Metallische Überzüge. **R. 126,** 185
Evans, M. G., Kohlenwasserstoffe. **R. 127,** 63
— U. R. s. C. Edeleanu

Fahnenbrock, M. s. S. Mennenöh
Felix, W., Ultraschall, Prüfung großer Schmiedestücke **R. 126,** 62
Ferry, J. D. s. D. B. Fordyce
— s. S. Shulman
Fiess, H. A. s. I. M. Klotz
Fischer, E. K., Dispersionen, kolloide. **B. 127,** 42
— F. K., Farben, rheol Verh. **R. 126,** 184
— H. s. H. Batzer
— s. E. Schild
Flory, P. J., Polymere, statistische Mechanik. **R. 126,** 172
— L. Mandelkern und K. H. Hall, Hochpolymere, Kristallisation, 7. Mitt. **R. 126,** 173
— s. L. Mandelkern
— u. a. s. T. G. Fox
Földes, G., Kunststoffe, Prüfmaschine. **R. 126,** 186
Fong, W., A. S. Yeiser und H. P. Lundgreen, Entfettung v. Rohwolle. **R. 126,** 188
Fordyce, D. B. und J. D. Ferry, Vernetzung in konz. Polymerisatlösg. **R. 126,** 59
Förster, Th., Fluoreszenz organischer Verbindungen. **B. 126,** 54
Forster, E. L. u. a. s. J. W. Breitenbach
Fox, J. C. u. a. s. T. G. Fox
— T. G., J. C. Fox und P. J. Flory, Polyisobutylen, Viskosität v. Lösg. **R. 126,** 167
— P. J. Flory und A. M. Bueche, Osmot. Daten u. Lichtstreuung verd. Lösgen. **R. 126,** 172
Franzen, P. s. J. J. B. Van Eijk van Voorthuijsen
Freise, V., Ferrocyankupfermembran, Bildungsmechanismus. **R. 127,** 46
Fretzdorff, M.-A. u. a. s. S. Heller
— u. a. s. G. Weitzel
Freund, H., Handbuch der Mikroskopie in der Technik. Band V, 1. und 2. Teil. **B. 126,** 54
Fricke, R. und K. Heinle, Teilchengröße, Gitterstörungen, m. Interferenzzählrohr. **R. 126,** 63
Friedel, J. und C. Crussard, Oberflächentension fester u. flüssiger Metalle. **R. 127,** 178
Fritze, E., Zellen, elektr. Ladung. **R. 127,** 183
Fromm, H., Die Relaxations-Korrektur in der Kapillar-Viskosimetrie. **O. 126,** 72
Fuchs, O., Dispersoid-Analysenmethoden. **R. 127,** 188
Fuoss, R. M. s. H. T. Hall

Gailey, I., Baumwollzellulose, ungleichm. Anfärbg. **R. 127,** 60
Gärtner, H. s. W. Jöttgen
Gäth, R., Kunststoffe, Eigensch. u. Aufbau. **R. 126,** 169
Gaudin, A. M., H. R. Spedden und M. P. Corriveau, Adsorption v. Silberion d. Zinkblende. **R. 126,** 159
Geer, M. R. s. H. F. Yancey
Gehm, R. u. a. s. S. Claesson
Gemmer, E., Kunststoff-Flammenspritzen. **R. 126,** 188
George, W., Faserfestigkeit, Messg. u. Deutg. **R. 127,** 182
Gerbes, W., Strömung einer Flüssigk. i. kreiszyl. Rohren. **R. 126,** 159
Gerth, G., Spateisensteinschlämme, Aufbertg. **R. 126,** 188
Ghisoiu, C. s. W. Gründer
Ghosh, S. s. S. K. Mukherjee
— s. G. K. Shukla
— s. S. N. Tewari
Gille, F., Kolloide Lösung des Kalziumsulfats in Äthylenglykol und ein Äthylenglykolgel des Kalziumsulfats. **W. K. 126,** 154
Gilmore, G. D. s. R. S. Spencer
Van Gils, G. E., Latexmischungen. **R. 126,** 58
— Latex, Prüfg. v. konserv. **R. 126,** 58
Gleichmann, H., Spateisenstein, Aufbereitung. **R. 127,** 188
Gmelins Handbuch der organischen Chemie Nr. 10. Selen. **B. 126,** 157
— System Nr. 18, Antimon Teil A Lfg. 3 (1950); System Nr. 28, Calcium Teil A Lfg. 1 (1950); System Nr. 35, Aluminium Teil A Lfg. 8 (1950); System Nr. 62, Gold Teil A Lfg. 0 (1950); System Nr. 68, Platin Teil A Lfg. 6 (1951); System Nr. 41, Titan (1951). **B. 126,** 53
Goldberg, A. I. u. a. s. T. Alfrey jr.
Goldstein, K. R., Fasern, synthet. **R. 127,** 60
— R. u. a. s. D. M. Surgenor
Goldtwait, Ch. F., E. M. Buras, jr. und A. S. Cooper, Baumwollfaser, chem. Substituenten. **R. 127,** 181
Görtz, H. Fr. Hartmann u. R. Wolff, Eiweißgemische, onkot. Druck. **R. 126,** 158
Graeser, E. u. a. s. G. Weitzel
Grassmann, Eiweiß, Elektrophorese. **R. 126,** 186
Graf, L., Lamellenwachstum, Kristalle. **R. 127,** 175
Gregg, S. J. und A. Behrens, Kaolin, Massendichte. **R. 127,** 186
— C. C. s. B. Kopelman
— S. J. und K. S. W. Sing, Gibbsit, Oberflächeneigenschaften. **R. 127,** 51
Gregor, H. P., G. Gustoff und J. I. Bregman, Ionenaustauscherharze, Teilchenvolumina. **R. 126,** 158
— s. K. Sollner
Gregory, J. B., Silicon-Kautschuk, **R. 127,** 55

De Groot, S. R. und H. A. Tolhoek, Potential, elekrochemisches. **R. 126,** 158
Grubitsch, H. und F. Tödt, Platin, Oxydschicht. **R. 127,** 178
Grunberg, L., Viskosität und Konstitution. **O. 126,** 87
Grunewald, H. s. A. Küntzel
Gründer, W. und B. Bunji, Flotation, Blei-Zinkerze. **R. 126,** 188
— C. Ghisoiu und D. Gliger, Tonsuspensionen, Messg. d. Versteifg. **R. 127,** 63
Grüss, H. s. J. Elze
Gupta, S. L., M. Bose und S. K. Mukherjee, Ionenaustausch in synth. Harzen. **R. 127,** 44
Gurd, G. R. N. u. a. s. J. L. Oncley
Gustavson, A. H. und M. Nestvold, Kollagen, Schrumpfungstemp. **R. 126,** 60
Gustoff, G. u. a. s. H. P. Gregor
Gutter, F. J. s. G. Kegeles

Haase, R., Zweiter Hauptsatz in Biologie. **R. 127,** 45
Haas-Schulz, E., Pektinate. **R. 127,** 62
Hackerman, N. s. E. L. Cook
Haehn, H., Gärungen, Biochemie. **B. 127,** 174
Hall, H. K. u. a. s. P. J. Flory
— H. T. u. R. M. Fuoss, Viskositätsdaten. **R. 126,** 186
— T., Polytrifluoräthylen, Löslichkeit. **R. 127,** 58
Halla, F., Kristallchemie und Kristallphysik metallischer Werkstoffe. Eine Einführung für Ingenieure. **B. 126,** 54
Hamann, K., Ionenkettenpolymerisation. **R. 126,** 165
Hargitay, B. s. W. Kuhn
Harris, M. u. a. s. H. Bogaty
— u. a. s. A. M. Sookne
Harrison, S. A. und D. H. Wheeler, Ester von Fettsäuren, Polymerisation. **R. 126,** 58
Hartmann, Fr. u. a. s. H. Görtz
Hartong, B. D., Bierstabilität. **R. 127,** 184
Harva, O., Harzsäureseife, Leitfähigkt. v. Lösg. **O. 127,** 132
Haslam, J., W. Soppet und H. A. Willis, Weichmacher, Ultrarotanalyse. **R. 126,** 165
Hasselbach, W. und G. Schneider, Myosin-Aktingehalt d. Kaninmusk. **R. 126,** 182
Hassialis, M. D. und C. G. Myers, Kollektorbeweglichkeit u. Bläschenkontakt. R. **127,** 52
Hattiangdi, G. S., Gelierzeit, Wirkg. v. Konzentr. u. Temp. **R. 127,** 179
Hauser, E. A. s. A. S. Michaelis
Häussler, F. W., Sol-thixotropes Verhalten von Schmierflüssigkeiten. **O. 126,** 102
Hauffe, K. u. a. s. W. Jaenicke
v. Hauteville, T., Folienschweißung. **R. 127,** 182
Haward, R. N. u. a. s. J. Elly
— und W. Simpson, Styrol, Katalysatoren bei Polymerisation. **R. 127,** 57
Hayworth, C. B. und R. E. Treybal, Tropfenbildung. **R. 126,** 158
Hazel, F. s. W. Stericker
Hefele, H., Chrom-Nickel-Überzüge, Korrosionsbeständigkeit. **R. 127,** 186
Heinemann, H. u. a. s. J. G. Miller
Heinisch, F., Rohkautschuk, Plastizität. **R. 126,** 164
Heinle, K. s. R. Fricke
Heller, S., M.-A. Fretzdorff und G. Weitzel, Monomolekulare Filme, Gerät z. Schubmessg. **R. 126,** 187
Heller, S. u. a. s. G. Weitzel
— W. und A. C. Thompson, Polystyrol in Lösg., spez. Volum. **R. 126,** 174
Hellfritz, H., Osmometer. **R. 127,** 187
Helmcke, J.-G. und H. Richter, Elektronenmikroskopische Stereobilder, Ausmessung. **R. 126,** 63
Henglein, F. A., Makromoleküle in Techn. u. Natur. **R. 127,** 185
— und F. Anders, Zuckergele mit Polykieselsäure. **R. 127,** 179
Hengstenberg, J., Fadenmoleküle, Lichtstreuungsmessungen. **R. 126,** 172
Herbst, M. s. A. Müller
Hermans, J. J. s. G. de Wind
von Herrath, E. und N. Dettmer, Gitterfasern, elektronenmikr. Unters. **R. 127,** 61
Herrent, P. und A. Lude, Zellulosefasern, Struktur u. mech. Verh. **R. 126,** 178
Herrmann, O., Kunststoff-Folien für Verpackung. **R. 127,** 182
Hess, K., H. Kiessig und W. Koblitz, Xanthogenierung, im Faserverband. **R. 127,** 60
Heynis, J. W. Y. und L. Maaskant, Oberflächenspannungen, Messung. **R. 126,** 185
Hiesinger, L., Kunststoffe, Metallisierung. **R. 127,** 188
Hildenbrand, R., Le Bras, J. und J. Le Foll, Vulkanisationsbeschleuniger, Entaktivierungseffekt. **R. 126,** 163
Hill, T. L., Adsorption v. Gasen in Kapill. u. an kl. Teilch. **R. 126,** 159
Hirsch, P., Membranen zwisch. Elektrolyt-Lösgen. **R. 125,** 159
Hirst, W. und J. K. Lancaster, Stearinsäure u. feine Pulver. **R. 127,** 52
Hoarau, J., Polymerisation, magnetochem. Untersuchg. **R. 126,** 170
Hoff, E. A. W., Polyäthylen, Elastiz. u. Viskos. **R. 127,** 181
Höfler, K., Plasmolyse mit Natriumkarbonat. **R. 127,** 183
Hohenstein, W. P. u. a. s. J. Abere,
Hohls, H. W., Wärmehaltungsvermögen v. Kleidg. **R. 127,** 60
Holiday, E. R. s. G. H. Beaven
Holmes, J. und G. A. Mills, Bentonit-„Crack"-Katalysator. **R. 127,** 53
Holness, H. und T. K. Ross, Korrosion v. Metallen. **R. 126,** 62
Holtschmidt, F. u. a. s. H. Batzer
Holzapfel, L., Asbestfaserstruktur. **R. 127,** 60
Hoogenstraaten, W. s. F. A. Kröger
— und F. A. Kröger, Fluoreszenz v. Willemit-Phosphoren. **R. 126,** 56
Höpker, W., Mikrophotographie, Tonwerte- u. Meß-Skala. **R. 127,** 187
Horner, J. L. und E. V. Truter, Wollwachs, Wasser-in-Öl-Emuls. **R. 127,** 48
Van Houweninge, J., Latex, Gummifäden aus —. **R. 126,** 64
Houwink, R., Latex, Verwendg. **R. 127,** 180
Hoyer, H., Chromatogr. Trenng. farbl. Stoffe, Ultrarotspektr. Meth. **O. 127,** 166
— Innermolekularer Wasserstoffbrückenzehnring. **W. K. 126,** 52
Hughes, W. L., Proteinmercaptide. **R. 126,** 184
Hund, Einführung in die theoretische Physik, Band I—III. **B. 126,** 155
Hunter, R. F. und V. Band, Novolake, Röntgenuntersuchg. **R. 126,** 175
Hutchinson, A. W. s. L. N. Ray

Imelik, B., S. Teichner und Y. Carteret, Kieselgele Textur. **R. 127,** 179
Innes, W. B., R. B. Olney und H. H. Rowley, Adsorptionsisothermen, an akt. Kohle. **R. 127,** 50
Inoué, S., Strukturretardationen in Zellen. **R. 126,** 186
Inst. Français du Caoutchouc 1949, Kautschuksorten, Kennzeichnung. **R. 126,** 162

Jackson, D. L. C., Wolle u. synth. Polyamide. **R. 126,** 178
Jacobi, O. und G. Lantzsch, Salben, Tiefenwirkg. **R. 127,** 184
Jaenicke, L., Papierelektrophorese von Zuckern. **R. 127,** 175
— W., Anlaufvorgang d. Silbers. **R. 127,** 53
— A. Krüger und K. Hauffe, Photograph. Entwicklungsprozess. **R. 127,** 176
Jäger, R., Liesegang, Raph. Ed., z. Gedenken. **R. 127,** 44
Jaisle, F., Aktomyosinmischungen. **R. 126,** 182
James, T. H. und W. Vanselow, Photographische Theorie, chromatogr. Unters. **R. 127,** 177
Jarret, J. und Jean Jarret, Halbleiter mit Kautschukelastizität. **R. 127,** 49
Jenckel, E., Hochmolekulare Lösungen, Dampfdr. u. Entmischung. **R. 126,** 175
— und G. Cossmann, Quellung u. Entqu. vernetzt. hochmol. Stoffe. **O. 127,** 83
Joly, M., Die Nicht-newtonsche Oberflächenviskosität. **O. 126,** 35
— Theorie der Orientierung starrer Teilchen mit Wechselwirkung in einer Strömung. **O. 126,** 77
— Stäbchenförmige Teilchen, Strömungsdoppelbrechung. **R. 127,** 179
Jones, A. V. s. G. B. B. M. Sutherland, Jones, D. C. u. E. W. Birks. Adsorptionsisotherme. **R. 126,** 160
— H. W. und H. P. Lundgren, Wolle, Modifizierung m. Beta-Propiolacton. **R. 126,** 176
— T. G. s. C. W. Davies
Jordan, O., Kleben von u. mit Kunststoffen. **R. 127,** 181
Jötten, W. und H. Gärtner, Staublungenerkrankungen, **B. 126,** 157
JuChin Chu, C. C. Taylor und D. J. Levy, Flüssigkeits-Flüssigkeitsextraktion u. Grenzfl.-Spg. **R. 126,** 161

Kahler, H. und B. J. Lloyd, jr. Polystyrolmilch, Sedimentation. **R. 127,** 59
Kahovec, L. und E. Treiber, Röntgenküvette f. Kleinwinkel. **R. 126,** 186
Kaindl, K. und A. Mathiaschitz, Rißprüfverfahren, radioakt. Indik. **R. 126,** 185
Kallee, E. s. H. Ott
Kalyanasundaram, A. s. H. C. Saraswat
Katshalsky, A. und I. Miller, Polymere Säuren, Oberflächenaktivität. **R. 127,** 59
Kaufman, M. und A. F. Williams, Acenaphthylen, Polymerisate. **R. 127,** 58
Kausche, G. A. und W. Lwowsky, Tabakmosaikvirusprotein, Elektro-opt. **R. 126,** 180
Kegeles, G. und F. J. Gutter, Sedimentationskonstanten u. Fresnel'scher Beugungsstrf. **R. 127,** 46
Keller, R. und S. S. Wanderman, Protoplasma, Fernwirkungen. **R. 127,** 184
v. Kérekjártó, B., Viskosität v. Mischungen, Arrhenius-Formel. **R. 127,** 175
Kern, H. u. a. s. E. Eberhardt,
— W. s. S. Claesson
— und J. Stallmann, Dimethylbutadienperoxyd. **R. 127,** 58
Kieffer, R. und F. Benesovsky, Sinterwerkstoffe, warm- u. zunderfest. **R. 126,** 62
Kienast, G. s. H. Thiele
Kiessig, H. u. a. s. K. Hess
Kirchhof, F., Neopren, typische Verwendungen. **R. 126,** 164
Kirkwood, J. G. s. J. R. Cann
Kline, G. M. u. a. s. B. G. Achhammer
Kling, W. und H. Lange, Über das elektrophoretische Verhalten von Pigmentteilchen in Waschmittel-Lösungen. **O. 127,** 19
Klitzsch, J., Zerstäubungstrocknung u.-kristallisation. **R. 126,** 188
Klotz, I. M. und H. A. Fiess, Metall-Proteinbindungen. **R. 126,** 182
Kluge, W., Siebmaschinen. **R. 127,** 64
Klumb, H. u. a. s. E. Eberhardt
Knappe, W., Kriechstromfestigkt. v. Isolierstoffen. **R. 126,** 173
— und A. Schulz, Polyvinylchlorid u. Weichmacher. **R. 126,** 167
Knauer, Fr. und W. Kühl, Wolfram, Adsorption v. K. **R. 127,** 49
Koblitz, W. u. a. s. K. Hess
Koch, P., Spritzmetallbeläge, Korngröße. **R. 126,** 185
Köhler, E. und O. Bode, Kartoffel-X-Virus. **R. 127,** 62
— R., Ber. Stärketag. 1952 in Detmold. **T. 127,** 42
Kolthoff, I. M. und W. Stricks, Cystein u. Cystin, Titration. **R. 126,** 187
König, H., Glas, Unters. m. Elektronen. **R. 126,** 61
Koningberger, C. s. G. Salomon
Konings, T. u. a. s. G. J. Schuringa
Koomann, A., Mikroskop. Objekte, Messung. **R. 127,** 187
Kopelman, B. und C. C. Gregg, Wolframpulver, Teilchen-Agglomerat. **R. 127,** 47
Kraay, G. M., Latex, Zusammensetzg. u. Reakt. **R. 126,** 58
Kränzlein, P., Mischpolymerisate aus Dichloräthylen u. Vinylchl. **R. 127,** 57
Kratky, O., Faserstoffe, ultraviol.-spektrogr. u. röntgenogr. Unters. **R. 127,** 59
— G. Porod und E. Treiber, Faserstoffe, Deformationsmechanismus. **R. 126,** 178
Kraus, G. und W. B. Reynolds, Polyisoprene, Chlorierung. **R. 126,** 57
Krauss, W. u. a. s. J. Brüggemann
Krimm, S. und A. V. Tobolsky, Polymere, Ordnung in amorphen u. krist. **R. 127,** 181
Kröger, F. A., Phosphore, sensibilisierte. **R. 126,** 56
— Zinksulfid, Aktivatoren. **R. 126,** 56
— und W. Hoogenstraaten, Fluoreszenz v. Zinkberyllium-Silikat. **R. 126,** 56
— — Lumineszierende Systeme. **R. 126,** 56
— s. W. Hoogenstraaten
— J. Th. G. Overbeek u. a., Floureszierende Festkörper u. Wismut. **R. 126,** 56
Krüger, A. u. a. s. W. Jaenicke
Kühl, W. s. Fr. Knauer
Kuhn, H. und W. Kuhn, Fadenmoleküle i. Lösg. **R. 126,** 175
— W., Filtrier- u. Löslichkeitsmembranen. **R. 127,** 61
— und B. Hargitay, Muskelähnl. Arbeitslstg. künstl. hochpol. Stoffe. **R. 126,** 168
— s. H. Kuhn
Kumar, R. s. A. K. Bhattacharya
Kuntze, A., Preßstoffgleitlager. **R. 126,** 64
Küntzel, A. und H. Grunewald, Gerbstoffe, Adstringenzprobleme. **R. 126,** 60
Kunz, M. A., Indanthren. **R. 127,** 182
Kuzelnigg, A., Reagenzpapiere, z. Porenprüfung u. Nachw. v. Metallen. **R. 126,** 185

Laker, D. s. D. Cleverdon
Lamm, O. s. O. Lindström
Lancaster, J. K. s. W. Hirst
Landells, G. und C. S. Whewell, Zellulose mit Vinylpolymeren. **R. 127,** 55

Lang, H. und A. Münster, Hochmolekulare Lösg, Kettenbeweglkt. u. osmot. Druck. **R. 126,** 172
Lange, H. s. W. Kling
Lantzsch, G. s. O. Jacobi
Lautsch, W. und Mitarb., Einige Beispiele für organische, mit Wirkungsgruppen ausgerüstete Hochpolymere und Permutoide, ihre Herstellung, ihr optisches und reaktives Verhalten. Kolloid-Z. **125,** 72. **Berichtigung 126,** 53
Leaman, L., Kautschuklösungen, Rheologie. **R. 127,** 55
Lepetit, F., Latex, Tauchgegenstände aus —. **R. 126,** 64
— — Formgegenstände aus —. **R. 126,** 64
— — Trocknung geformt. Gegenstände. **R. 126,** 162
Lettré, H., Wachstum u. Zellteilung. **R. 126,** 183
Leuchs, O., Polyvinylchlorid-Isolierungen. **R. 126,** 167
Leyon, H., Mäuseencephalomyelitisvirus. **R. 126,** 183
Lieseberg, F., Polyvinylchlorid, PCU-Faser. **R. 126,** 178
Lihl, F., Legierungspulver u. Phasengrenzen. **R. 126,** 62
Lindemann, E., Ber. Stärketag. 1952 in Detmold. **T. 127,** 41
Lindgren, F. T., H. A. Elliot u. a., Lipoide u. Lipoproteine. **R. 126,** 182
Lindquist, C. G. und W. C. Sierichs, Fließeigenschaften, pseudoplast. Stoffe. **R. 126,** 187
Lindström, O. und O. Lamm, Ultraschallwellen, chem. Wirkg. **R. 127,** 44
Lipp, W., Silberimprägn.-Meth., Bielschowsky-Gros. **R. 126,** 186
Li-Shu-Hua s. M. Badoche
Livingstone, B. J. s. D. F. Waugh
Llewellyn, F. J. s. A. R. Boyle
Lloyd, B. J. s. H. Kahler
Lothian, G. F. und F. P. Chappel, Suspensionen, Lichtdurchgang. **R. 127,** 46
Lücke, K. s. G. Bockstiegel
Lude, A. s. P. Herrent
Lundgreen, H. P. u. a. s. W. Fong
— s. H. W. Jones
Lüscher, H., Oberflächenprüfung, optisch. **R. 126,** 186
Lwowsky, W. s. G. A. Kausche

Maaskant, L. s. J. W. Y. Heynis
Maass, H., Die Pektine. **B. 127,** 43
MacWilliam, I. C. und E. G. V. Percival, Gerstenstärke. **R. 126,** 162
Mahl, H., Elektronenmikroskop in d. Metallkunde. **R. 127,** 187
de Maldé, M. und R. Pirani, Polymethylpolysiloxan-Polymere. **R. 126,** 168
Malherbe, P. s. P. C. Carman
Mandelkern, L. u. a. s. P. J. Flory
— — Zelluloseester, Schmelzumwdlg. u. glasart. Zustand. **R. 127,** 50
Manecke, G., Ionenaustauschsäulen, Ionophorese. **R. 127,** 175
— und K. F. Bonhoeffer, Anionenaustauschermembranen, elektr. Leitf. **R. 127,** 46
Mardles, E. W. J. und A. de Waele, Emulsionen u. Suspensionen. **R. 126,** 162
Mares, T. u. a. s. C. M. Conrad
— u. a. s. V. W. Tripp
Mark, H. u. a. s. J. Abere
— s. R. Brill
Martin, E. V. s. D. R. Morey
Martinon, P., Naturkautsch., Friktionsphänom. **R. 127,** 56
Marvel, C. S. und Ch. H. Young, Polyurethane u. Polyester, cis- u. trans-Olefingrupp. **R. 126,** 169
Materialprüfungsausschuß Feinkeramik der Deutschen Keramischen Gesellschaft, Korngrößen, Richtlin. für Bestimmg. **R. 127,** 64
Mathiaschitz, A. s. K. Kaindl
Mattson, F. H., F. J. Baur und L. W. Beck, Glyzeride. Nährwert. **R. 126,** 184
McCann, E. P. u. a. s. G. B. Cherry
McCarter, W. S. W. u. a. s. J. G. Miller
McQueen, D. M. und D. W. Woodward, Photographische Kolloide. **R. 127,** 176
Meares, P., Polyvinylacetat-Lösungen, Verdünnungsenergie. **R. 126,** 172
Mehnert, K. s. G. Schulz
Meisenhelder, W. C. s. E. Dyer
Melin, M. u. a. s. J. L. Oncley
Melville, H. W., E. P. Bonsall u. a., Mischpolymerisation. **R. 126,** 166
Mennenöh, S. und M. Fahnenbrock, Übermikroskopie, Polymerisationsabdruckverf. **R. 126,** 63
Menzler, G. und K. Stockhammer, Fazettenaugen, Polaris.-Optik. **R. 126,** 180
La Mer, C. K. und R. H. Dinegar, Hydrosole, monodispers. **R. 126,** 162
Merekalow, S. A. s. A. B. Bromberg
Meyer, K. H., Mech. Eigensch. u. molekul. Feinbau biol. Syst. **R. 127,** 62
Mialki, W. Zerkleinerung von Lebensmitt. **R. 126,** 184
Mibashan, A., Ferrocyankupfermembranen, osmot. Verh. **R. 127,** 46
Michaels, A. S. und E. A. Hauser, Zwischenschichteigensch. v. Kohlenwasserst.-Syst. **R. 127,** 52
Milicevic, B., Papierchromatographie, anorganische. **R. 127,** 49
Miller, I. s. A. Katshalsky
— J. G., H. Heinemann und W. S. W. McCarter, Adsorpt. v. Flüssigk. d. Bauxit. **R. 127,** 51
— L. u. a. s. K. F. Bonhoeffer
Milligan, W. O. und H. B. Weiser, Tonerdefilme. Orientierungseffekte. **R. 127,** 186
Mills, G. A. s. J. Holmes
Millson, H. E. und L. H. Turl, Färbephänomene, mikroskopische. **R. 127,** 61
Mirnik, M. und B. Tezak, Silbernitrat-Natriumjodid, Fällung. **R. 127,** 54
— — Silberjodid-Niederschlag. **R. 127,** 54
Misch, R. D. und R. B. Bernstein, Wasserstoff-Überspannung u. oberflakt. Verbdg. **R. 127,** 44
Mitchison, J. M. s. M. F. Perutz
Mitra, M. K. u. a. s. D. B. Das
Moeller, Th. und G. H. Quinty, „Lanthan-Blau". **R. 127,** 54
Moelwyn-Hughes, E. A., Osmotischer Druck. **R. 127,** 45
Mohr, B. u. a. s. H. Batzer
Morey, D. R. und E. V. Martin, Zelluloseacetatfäden, Strukturorientierung. **R. 126,** 179
Mukherjee, S. K. und S. Ghosh, Kationenaust. an koll. Tonsalz. d. Silb. **R. 127,** 45
— u. a. s. S. L. Gupta
Müller, A. und M. Herbst, Polyamide, Kristallstruktur. **R. 126,** 59
— E. Kunststoffe auf Polyesterbasis. **R. 126,** 165
— und S. Petersen, Kunststoffchemie. **R. 126,** 165
— F. H., Weitere Versuche und Betrachtungen zur Kaltverstreckung. **O. 126,** 65
Munk, Kl. u. a. s. W. Schäfer
Münster, A. s. H. Lang
— Nitrozellulosen, osmot. Druck u. Visk. **R. 126,** 171
Murray, A. s. E. Stead
Myers, C. G. s. M. D. Hassialis

Nabar, G. M. s. E. H. Daruwalla
Naumann, A., p_H-Meßgerät. **R. 126,** 62
Neckel, I., Kollagen- u. Retikulumfibrillen. **R. 127,** 64
— u. a. s. N. Dettmer
Nehring, K. s. G. Zimmermann
Nelson, R. u. a. s. C. Pierce
Nestvold, M. s. A. H. Gustavson
Neudert, W., Zur Deformationsmechanik der Grenzphasen (Spreitungsversuche). **O. 126,** 104
Nevin, C. S., P. M. Althouse und H. O. Triebold, Oberflächensp., Methylester gesätt. Fetts. **R. 127,** 53
Nico, L., Inst. français du Caoutch., Ingen.-Schule. **R. 126,** 188
Nielsen, L. E. und R. Buchdahl, Polystyrol, viskoelast. u. photoelast. Eigensch. **R. 126,** 168
Norrish, R. G. W. und K. E. Russell, Isobutylen, Polymerisat. mit Zinntetrachlorid. **R. 127,** 58
Nowakowski, A., Zellulosefasern, u. Acrylat-Harze. **R. 127,** 61

Oberhauser, F., A. Morales und M. Paz, Stärke, Xanthogenat. **R. 127,** 55
Olney, R. B. u. a. s. W. B. Innes
Oncley, J. L., F. R. N. Gurd und M. Melin, Lipoprotein aus menschl. Serum. **R. 126,** 180
Orth, H., Polyaddukte, techn. Anwendg. **R. 127,** 57
Orthmann, H. J. s. K. Ueberreiter
Ott, H. und E. Kallee, Azorubinverdrängung von Serumalbumin. **W. K. 127,** 40
Overbeck, R., Kautschukmilchtechnik. **R. 126,** 165
— J. Th. G. u. a. s. F. A. Kröger

Parker, A. u. a. s. G. B. Cherry
Parravano, G., Kettenreaktionen, durch Enzymsysteme aktiviert. **R. 126,** 58
— Polymerisation, durch Wasserst. i. Metallen aktiviert. **R. 126,** 165
Paukner, E., Bier, Malzlösungsgrade. **R. 127,** 184
Pawlek, F., Amalgame d. Eisenmetalle. **R. 126,** 61
Pelshenke, P., Ber. Stärketag. 1952 in Detmold. **T. 127,** 41
Percival, E. G. V. s. J. C. MacWilliam
Perry, E. s. N. N. T. Samara
Perutz, M. F. und J. M. Mitchison, Hämoglobinzustand. Anämie. **R. 126,** 181
Peterlin, A. s. H. A. Stuart
Peterson, J. H. s. K. L. Berry
Petry, G. s. H. Batzer
Peukert, H., Plexiglas, spannungsopt. Unters. **R. 126,** 57
Philipoff, W., S. R. B. Cooke und D. E. Cadwell, Kontaktwinkel und Oberflächenbedeckung. **R. 127,** 177
Piatti, L., Korrosion u. Netzmittel. **R. 127,** 187
Pierce, C., R. Nelson u. a., Adsorption v. Wasser d. Kohle. **R. 127,** 50
Pirani, R. s. M. de Maldè
Plesch, P. H., Polymerisation, Theorie d. kationischen —. **R. 126,** 166
Pollack, A., Alodineverfahren, Schutz f. Al. **R. 126,** 185
Porod, G. u. a. s. O. Kratky
Price, J. A. u. a. s. T. Alfrey jr.
Puell, H. s. H.-J. Schenk

Quinn, F. A. u. a. s. N. Bekkedahl
Quinty, G. H., s. Th. Moeller

Raible, K., Bier, „Trub u. Gärung". **R. 127,** 184
Rastogi, M. C. s. A. C. Chatterji
Ray, L. N. und A. W. Hutchinson, Ruß in Seifenlösg. **R. 127,** 44
Razouk, R. I. und M. A. El Gobeily, Kohle, Ausdehng. bei Adsorption. **R. 126,** 160
Read, H. J. und R. Weil, Nickelniederschläge u. Glanz. **R. 126,** 61
Reinhart, F. W. u. a. s. B. G. Achhammer
Reitlinger, O., Katalysatoren für Gasreaktionen, Wirkungsgrad. **R. 127,** 53
Renner, A. J. u. a. s. J. W. Breitenbach
Reynolds, P. W., Hydrierung mit binär. Legierg. **R. 126,** 161
— W. B. s. G. Kraus
Rheineck, A. E., Polyvinylalkohol, Fettsäureester. **R. 127,** 58
Richards, R. B., Polyäthylen-Struktur. **R. 126,** 165
Richter, H. s. J.-G. Helmcke
Ripa, O. und J. B. Speakman, Wolle, Plastizität. **R. 126,** 177
de Robertis, E. und C. M. Franchi, Geissel, Elektronenmikr. d. bakt. **R. 126,** 183
Roberts, H. St. und N. G. Andersen, Heparinwirkg. auf isol. Kerne. **R. 126,** 183
Roelofsen, P. A., Flachs-, Hanf-, Ramiefasern, Spiralstrukturen. **R. 127,** 60
— und A. L. Houwink, Staubfadenhaare. **R. 126,** 60
Roll, A., Ultraschall u. elektrolytische Vorgänge IV., V. **R. 126,** 159, **127,** 187
— und G. Schrag, Ultraschall u. elektrolytische Vorgänge. **R. 126,** 159
Rose, G. R. F., A. S. Weatherburn u. a., Kohle-Schwarz, Sorption synth. oberfl.-akt. Verbdg. **R. 127,** 50
— W. E. und W. F. Seyer, Zwischenschichtspannung, Kohlenwasserst. geg. Wasser. **R. 127,** 52
Ross, S., Zellmembran, Modell. **R. 127,** 179
— T. K. s. H. Holness
Rossi, C. und R. Baldacci, Teilchengröße feiner Pulver. **R. 127,** 186
Rostler, F. S., Kautschuk, Streckungsmitt., m. Ko-Koagulation. **R. 127,** 56
Rowley, H. H. u. a. s. W. B. Innes
Ruder, R. C. s. M. T. Simnad
Ruge, U., Übungen zur Wachstums- und Entwicklungsphysiologie der Pflanze. Band IV der „Pflanzenphysiologischen Praktika". **B. 127,** 43
Rüggeberg, H., Bericht über die Stärketagung 1952 in Detmold. **T. 127,** 41
Ruska, H. u. a. s. N. Dettmer
— und W. Schwarz, Rinderauge, elektronenmikr. **R. 126,** 177
Russell, K. E. s. R. G. W. Norrish
Rust, H. H. und H. Drubba, Die plastische Sichtbarmachung von Ultraschallfeldern durch Erniedrigung der Grenzflächenenergie. **O. 127,** 38

Sadron, C., Makromolek. Lösungen, Doppelbrechung. **R. 127,** 59
Saechtling, H. J., Kleben von Kunststoffen. **R. 127,** 181
Salem, T. M. s. S. E. S. El Wakkad,
Salomon, G. und C. Koningberger, Polyhalogenide, kinet. Analyse. **R. 126,** 166
— A. Chr. van der Schee u. a., Kautschukderivate, Ultrarot-Analyse. **R. 126,** 163
Salzmann, G., Flotation, Kobalt-Nickelerze, -Wismuterze. **R. 126,** 64
Samaras, N. N. T. und E. Perry, Polystyrol, techn. Herstellg. **R. 126,** 166
Sampson, A. M. D. s. J. Ames
Sandegren, E., Eiweißforschung. **R. 127,** 185
Saraswat, H. C., Oberflächenfilme, von Bromphenolblau. **O. 127,** 124

Saraswat, H. C. und A. Kalyanasundaram, Oberflächenfilme v. Bromthymolblau. **O. 127,** 129
Schade, H., Ber. Stärketag. 1952 in Detmold. **T. 127,** 42
Schaefgen, J. R. und Ch. F. Trivisonno, Polyamide, polyelektrolytart. Verh. **R. 127,** 59
Schaeffer, A., Fasern u. Farbst., photoch. u. therm. Einfl. **R. 126,** 178
Schäfer, W., Kl. Munk und O. Armbruster, Virusarten. **R. 127,** 184
Van der Schee, A. Chr. s. G. Salomon
Schenk, H.-J. und H. Puell, Polyvinylchlorid, Chlorbestimmung. **R. 126,** 63
Schick, M. J., P. Doty und B. H. Zimm, Polystyrollösgen, thermodyn. Eigensch. **R. 126,** 169
Schiemann, G. Die organischen Fluorverbindungen in ihrer Bedeutung für die Technik. Band 52. **B. 126,** 54
Schild, E. und H. Fischer, Bierstabilität, Spezialmalze. **R. 127,** 184
Schindewolf, E. s. W. v. Engelhardt
— U. s. K. F. Bonhoeffer
Schleicher, H., Lanaperlfarbstoffe. **R. 126,** 178
Schmid, G. und H. Schwarz, Kapillarsysteme, Elektrochemie IV., V. **R. 127,** 51, 177
Schmidt, P., Weichmacher, Gelierfähigkeit. **R. 126,** 164
— W. J., Kollagen u. Chitin, Au- u. Cu-Dichroism. **R. 126,** 177
Schmieder, K. und K. Wolf, Hochpolymere Stoffe, Temperatur u. Frequenzabhängkt. d. mechan. Verhalt. **O. 127,** 65
Schmitt, H. H., Chloroplasten, exper. Pathol. **R. 126,** 180
Schneider, G. s. W. Hasselbach
Schooneveldt, C. u. a. s. G. J. Schuringa
Schreck, C. und R. Wille, Bemerkungen zum Weissenberg-Effekt vom Standpunkt der Kontinuumsmechanik. **O. 126,** 98
Schrepfer, R., Ber. Stärketag. 1952 in Detmold. **T. 127,** 42
Schroeder, W. D. und G. L. Brown, Latex-Verdicker, Natriumpolyacrylat. **R. 126,** 163
Schuit, G. C. A. und N. H. de Boer, Nickelkatalysatoren, Adsorption v. Wasserst. **R. 127,** 178
Schulman, J. H. und T. D. Smith, Selektive Flotation von Metallen und Mineralien. **O. 126,** 20
Schultze, K., Kapillares Paradoxon. **O. 127,** 164
Schulz, A. s. W. Knappe
— G.V., Makromoleküle, Synth. im Organism. **R. 126,** 180
— Polyvinylalkohol u. Polyvinylacetat. **R. 127,** 57
— und K. Mehnert, Hostacoll C. **R. 126,** 166
Schuringa, G. J., C. Schooneveldt u. T. Konings, Wollcystin u. Natriumbisulfit. **R. 126,** 177
Van Schuylenborgh, J., Aluminiumhydroxyd, elektrokinet. Verh. **R. 127,** 54
Schwarz, A., Kunststofftechnik u. Polyäthylen. **R. 126,** 165
— E. R., Garnstruktur. **R. 126,** 177
— H. s. G. Schmid
— W., s. H. Ruska
Schwarzkopf, P., Pulvermetallurgie. **R. 126,** 184
Seifriz, W., Toxizität, molek. Deutg. **R. 126,** 184
Selling, H. J., Farbmessung in Textilindustrie. **R. 127,** 62
Seyer, W. F. s. W. E. Rose
Shiou-Chuan Sun, Flotationsschaum. **R. 127,** 188
Shukla, G. K. und S. Gosh, Eisensilikat-So. **R. 126,** 161
Shulman, S. und J. D. Ferry, Fibrinogen, Umwandlung in Fibrin. **R. 126,** 182
Siedler, Ph., Luftblasen, Flotationsvorgang. **R. 127,** 178
Sierichs, W. C. s. C. G. Lindquist
Simnad, M. T. und R. C. Ruder, Radioaktive Ionen, Austauschvorgang. **R. 126,** 161
Simpson, W. u. a. s. J. Elly
— s. R. N. Haward
Sing, K. S. W. s. S. J. Gregg
Sippel, A., Chemiefasern und Licht. **R. 126,** 176
— Textilfasern, Photolyse u. Faserfeinbau. **O. 127,** 79
Slevogt, K., Ber. Stärketag. 1951 in Detmold. **T. 127,** 41
Smith, P. G. u. a. s. D. Cleverdon
— T. D. s. J. H. Schulman
Smyth, Ch. P. s. R. W. Crowe
Sollner, K. und H. P. Gregor, Protamin-Kollodium-Membranen. **R. 127,** 46
Sookne, A. M. u. a. s. H. Bogaty
— H. Bogaty und M. Harris, Wolle, Verfilzung. **R. 127,** 182
Soppet, W. u. a. s. J. Haslam
Speakman, J. B. s. O. Ripa
Speck, J., Protoplasma u. Safranine. **R. 126,** 180
Spedden, H. R. u. a. s. A. M. Gaudin
Spencer, R. S. und G. D. Gilmore, Polystyrol, Fließverhalten b. Spritzguß. **R. 126,** 172
Spinedi, P., Elektrolyt. Feinzerkleinerung v. Kupfer. **R. 127,** 63
Stäger, H., Verleimungen mit Kunstst. **R. 127,** 188
Stather, F., Gerbereichemie und Gerbereitechnologie. **B. 126,** 55
Staudinger, M., Zellulosefasern u. Nitrate, Morphologie. **R. 127,** 60
Staverman, A. J., Osmot. Druck, Theorie d. Messg. **R. 127,** 45
Stead, E. und A. Murray, Azofarben. **R. 127,** 183
Steele, R. O., H. Wakeham, J. H. Wakelin u. a., Textil-Forschung i. Jahre 1950. **R. 126,** 60
Steere, R. L. s. R. C. Williams
Stericker, W. und F. Hazel, Leuchtstoff an Kathodenstrahlschirmen. **R. 126,** 160
Stockhammer, K. s. G. Menzler
Stricks, W. s. I. M. Kolthoff
Ströbel, G., Doppelbrechung bei Kontraktion d. Fasermodells. **R. 125,** 175
Stuart, H. A. und A. Peterlin, Fadenmoleküle, opt. Anisotropie u. Form. **R. 126,** 169
Surgenor, D. M., B. Alexander, R. Goldstein u. a. Eiweißkomponenten d. menschl. Plasmas. **R. 126,** 183
Sutherland, G. B. B. M., Makromoleküle, Ultrarotspektren. **R. 126,** 170
— und A. V. Jones, Polyisoprene. Strukturforschung. **R. 126,** 57
Susich, G. und S. Backer, Textilfasern, Erholungsfähigkeit. **R. 126,** 176
Swanson, D. L. s. M. Wales
Szigeti, P. R., Elastizitätsmodul bei Kunststoff. **R. 126,** 173

Taylor, J. A., Latexhaut, Schutzüberzug f. Metall. **R. 126,** 61
Teichner, S. u. a. s. B. Imelik
Teorell, T., Membranpermeabilität. **R. 127,** 47
Tewari, S. N. und S. Gosh, Untersuchungen über die Eigenschaften hydratisierten Aluminiumoxydes. **O. 127,** 27
Textile Progress, Review of Vol. II. (Fortschrittsberichte für das Textilgebiet.) **B. 127,** 44

Textile Materials, Identification of (Identifizierung der Textilrohstoffe.) **B. 127,** 43
Tezak, B., Bariumsulfat Peptisation mit Ba-Chlorid. **R. 127,** 54
— s. M. Mirnik
Theimer, O., Adsorbierte Moleküle, „maximale Oberflächenkonz." **R. 127,** 51
Thiede, H., Ultraschall, in Technik. **R. 126,** 62
Thiele, H. und G. Kienast, Gelbildung, Einfl. v. Ionen auf Struktur. **O. 127,** 134
Thirion, P., Kautschuke, Strukturen u. Elastiz. **R. 127,** 56
— Rohkautschuk, Vulkanisationsvermögen. **R. 126,** 164
Thomas, G. G. s. C. W. Davies
Thompson, A. C. s. W. Heller
Tiews, J. u. a. s. J. Brüggemann
Titzmann, K. s. G. Dickel
Tjebbes, E. J., Latex, Schaugummi aus — **R. 126,** 64
Tobler, Fr., Bastfasern, Aufschließungsgrade. **R. 126,** 175
Tobolsky, A. V. s. S. Krimm
Tolhoek, H. A. s. S. R. de Groot
Tollert, H., Stefanscher Satz für assoz. Flüsskt. **R. 126,** 161
Traill, D., Protein, Fasern aus regen. **R. 126,** 177
Trawinski, H., Partikelschichten. Hydrodynamik aufgewirbelter —. **R. 126,** 59
Treiber, E., Zellulose, übermolekularer Aufbau. **R. 126,** 59, 176
— s. L. Kahovec
— u. a. s. O. Kratky
Trementozzi, Q. A., Polystyrol, Molekulargew. nach Lichtstr.- u. osmot. Methode. **R. 126,** 170
Treybal, R. E. s. C. B. Hayworth
Triebold, H. O. u. a. s. C. S. Nevin
Trillat, J. J., S. Barbezat und A. Delalande, Polyäthylene, krist. Anteil. **R. 126,** 170
Tripp, V. W. u. a. s. C. M. Conrad
— T. Mares und C. M. Conrad, Reifencord, thermischer Abbau. **R. 127,** 182
Trivisonno, Ch. F. s. J. R. Schaefgen
Troesch, A., Adsorption, Gleichungen f. multimolek. **R. 127,** 177
Troll, W., Protoplasmatische Organisation. **R. 127,** 183
Truter, E. V., Wollschmälze, Mineralöl. **R. 126,** 179
— s. J. L. Horner
Turl, L. H. s. H. E. Millson

Ubbelohde, L., Die „statische Tragfähigkeit" der Schmieröle und eine „neue Öl-Kennzahl". **O. 126,** 120
Ueberreiter, K. und H. J. Orthmann, Polyäthylene, Schmelzviskosität u. Fließmechanismus. **O. 126** 140
Ulman, M., Ber. Stärketag. 1952 in Detmold. **T. 127,** 41
Umstätter, H., Die Viskosität als Materialkonstante. **O. 126,** 108
— Viskosimeter, DIN-Entwurf. **R. 127,** 187
Url, W., Permeabilitätsverteilung in Zellen. **R. 127,** 183
Urlass, R., Schmieröle, Normblattentwürfe. **R. 127,** 187

Vanselow, W. s. T. H. James
Vecchi, G., Bentonite, Quellung. **R. 127,** 48
van Veersen, G. J., Cyklo-Kautschuk. **R. 126,** 57
Vetter, H., Kaolinisierung. **R. 127,** 186
— K. J., Passives Eisen, Stromaktivierung. **R. 127,** 52
— Passives Eisen in Salpeters. **R. 126,** 61
Vieweg, R., Kunststoff-Forschung, Wesen u. Probl. **R. 127,** 57
Vogler, K. s. K. Dialer
Vollmert, B., Pektin und Stärke, Nitrierung. **R. 127,** 55

Wadsworth, M. E., R. G. Conrady und M. A. Cook, Kaliumäthylxanthat an Bleiglanz. **R. 127,** 52
de Waele, A. s. E. W. J. Mardles
Waeser, B., Mahlen. **P. B. 126,** 149
— Sieben und Sichten. **P. S. 127,** 169
Wagner, W. H. und H. Bredehorst, Trypaflavin-Agglutination. **R. 127,** 184
Wakeham, H. u. a. s. R. O. Steele
Wakelin, J. H. u. a. s. R. O. Steele
Wales, M. und D. L. Swanson, Sedimentationsgleichgewicht. IV., V. **R. 126,** 173, 174
Wanderman, S. S. s. R. Keller
Warburg, O., Photosynthese, Quanten-Mechanismus. **R. 127, 45**
Wareham, J. F. u. a. s. D. B. Das
Watson, J. H. L. s. L. H. Cohan
Waugh, D. F. und B. J. Livinstone, Fibrinogengerinnung. **R. 126,** 179
Weatherburn, A. S. s. G. R. F. Rose
Weavind, R. G., I. Wolf und R. S. Young, Diamant-Flotation. **R. 126,** 188
Wedegärtner, K., Kunststoffe, optische Verwendbarkeit. **R. 126,** 56
Wegner, H., Ber. Stärketag. 1952 in Detmold. **T. 127,** 42
Weidenhagen, R., Ergebnisse der Enzymforschung. Band 11. **B. 126,** 157
Weigner, K., Ber. Stärketag. 1952 in Detmold. **T. 127,** 42
Weil, H., Chromatogr. Fabrikation. **R. 127,** 50
— Ionenaustausch, diskontinuierl u. kontin. **R. 126,** 187
— Petroleum-Chromatographie. **R. 127,** 176
— R. s. H. J. Read
Weir, Ch. E., Hochpolymere, Kompressibil. b. hoh. Drucken. **R. 126,** 173
Weiser, H. B. s. W. O. Milligan
Weiss, F., Spezial- und Hochveredlungsverfahren der Textilien aus Zellulose. **B. 126,** 158
Weissberger, G. s. H. Batzer
Weitzel, G. u. a. s. S. Heller
— A.-M. Fretzdorff, S. Heller und E. Graeser, Grenzflächenunters. an langkett. pol. Verbdg., u. deren biol. Verhalt. **O. 127,** 110
Weltmann, R. N. Rheolog. Parameter v. Flüssigkeiten. **R. 126,** 186
Wesp, A., Polyvinylchlorid in Weichmachern. **R. 126,** 167
Wettly, J. s. G. Austerweil
Wheeler, D. H. s. S. A. Harrison
Whewell, C. S. s. G. Landells
Wieden, P. und H. Balduin, Gasadsorption an Bentoniten. **O. 127,** 30
Wiederholt, W., Korrosionsschutz, Leichtstahlbau. **R. 126,** 185
Wiesner, G., Vitalfärbung von Zellen. **R. 127,** 183
Van Wijk, D. J., Kunststoffe, Prüfung. **R. 127,** 57
Wille, R. s. C. Schreck
Williams, A. F. s. M. Kaufman
— R. C. und R. L. Steele, Tabakmosaikvirus. **R. 126,** 183
Willis, H. A. u. a. s. J. Haslam
Wiloth, F. u. a. s. H. Batzer
De Wind, G. und J. J. Hermans, Polymere, Fließverhalt. verd. Lösgen. **R. 126,** 175
Wittcoff, H., Schutzüberzüge, Chemie. **R. 126,** 188

Wolf, I. u. a. s. R. G. Weavind
— K., Hochpolymere, mechan. u. elektr. Verhalten. **R. 126,** 171
— s. K. Schmieder
Wolff, R. u. a. s. H. Görtz
Woodward, D. W. s. D. M. Mc Queen

Yamaguchi, S., Metallkorrosion, kolloidchem. **W. K. 126,** 155
Yancey, H. F. und M. R. Geer, Kohle-Waschverfahren. **R. 126,** 64
Yeiser, A. S. u. a. s. W. Fong
Young, Ch. H. s. C. S. Marvel
Young, D. M., Adsorption v. Argon auf KCl. **R. 127,** 51
— R. S. u. a. s. R. G. Weavind

Zahn, H., Polyurethanfäden, Röntgenstrukt. **R. 127,** 60
Ziegenspeck, H., Clematis, Lianen-Sprosse. **R. 126,** 180
Zimm, B. H., Opaleszenz flüss. Zweikomp.-Systems. **R. 127,** 48
— u. a. s. M. J. Schick
Zimmerman, E. W. u. a. s. N. Bekkedahl
Zimmermann, G. und K. Nehring, Papierchromatographie, Tropfmethode. **R. 127,** 49
Zinke, A., Phenolharze, Chemie. **R. 126,** 167

Sach-Register

zur Kolloid-Zeitschrift, Bd. 126 und 127 (1952)

O. = Originalarbeit, **R.** = Referat, **B.** = Buchbesprechung, **S.** = Sammelbericht, **T.** = Tagungsbericht **PS.** = Patent-Sammelber., **W.K.** = Wissenschaftlicher Kurzbericht. Die erste, fette Zahl zeigt den Band (**126** oder **127**) an, die zweite die Seitenzahl

Acenaphtylen, Polymerisate, Kaufman und Williams. **R. 127,** 58
Adsorbierte Filme, Brown. **R. 126,** 160
— Moleküle, maximale Oberflkonz., Theimer. **R. 127,** 51
Adsorption v. Argon auf KCl, Young, **R. 127,** 51
— und Chromatographie, Cassidy. **B. 127,** 42
— v. Flüssigk. d. Bauxit, Miller, Heinemann u. a. **R. 127,** 51
— von Gasen i. Kapill. u. an kl. Teilchen, Hill. **R. 126,** 159
— Gleichungen f. multimolek., Troesch. **R. 127,** 177
— an Metalloberflächen. Daniel. **R. 127,** 177
— von NH_3 usw. an Aktivkohle, Bastik. **R. 127,** 177
— v. Silberion d. Zinkblende, Gaudin, Spedden u. a. **R. 126,** 159
— v. Wasser d. Kohle, Pierce und Nelson. **R. 127,** 50
Adsorptionsisotherme, Jones und Birks. **R. 126,** 160
Adsorptionsisothermen, an akt. Kohle, Innes, Olney und Rowley. **R. 127,** 50
Adsorptionszeiten v. Gasmolek., Brandt. **R. 127,** 51
Aktomyosinmischungen, Jaisle. **R. 126,** 182
Alodineverfahren, Schutz f. Al., Pollack, **R. 126,** 185
Aloefaser, chem. Zusammensetzg., Das, Mitra u. a. **R. 126,** 175
Aluminium, Korrosion, Edeleanu und Evans. **R. 127,** 63
Aluminiumhydroxyd, elektrokin. Verh., van Schuylenborgh. **R. 127,** 54
Aluminiumoxyd, Eigensch. v. hydratisiert., Tewari und Gosh, **O. 127,** 27
— feinvert. aus Aluminiumchlorid, Cernia und Cevidalli. **R. 126,** 185
Amalgame d. Eisenmetalle, Pawlek. **R. 126,** 61
Aminosäuren in Proteinen, UV-Spektren, Beaven und Holiday. **R. 126,** 181
Anionenaustauschermembranen, elektr. Leitf., Manecke und Bonhoeffer. **R. 127,** 46
Anlaufvorgang d. Silbers, Jaenicke. **R. 127,** 53
Asbestfaserstruktur, Holzapfel. **R. 127,** 60
ATP-Actomyosin-Mischungen, Viskosität, Bárány und Palis. **R. 127,** 183
Azofarben. Stead und Murray. **R. 127,** 183

Bakterienfiltration, aus der Luft, großtechn., Cherry, McCann und Parker. **R. 127,** 62
Bariumsulfat, Peptisation Barchlorid., Tezak. **R. 127,** 54
Bastfasern, Aufschließungsgrade, Tobler. **R. 126,** 175
Baumwollfaser, chem. Substituenten, Goldtwait, Buras u. a. **R. 127,** 181
Baumwollzellulose, ungleichmäß. Anfärbung, Gailey. **R. 127,** 60
Bentonit-„Crack"-Katalysator, Holmes und Mills. **R. 127,** 53
Bentonite, II, Vecchi. **R. 127,** 48
— Gasadsorption, Wieden und Balduin. **O. 127,** 30
Beregnungsapparat, Bundesmann. **R. 126,** 62
Bier, Malzlösungsgrad, Paukner. **R. 127,** 184
— Trub u. Gärung, Raible. **R. 127,** 184
Bierstabilität, Harton. **R. 127,** 184
— u. Spezialmalze, Schild und Fischer. **R. 127,** 184

Chemiefasern u. Licht, Sippel. **R. 126,** 176
Chloroplasten, exper. Pathol., Schmitt. **R. 126,** 180
Chromatographische Fabrikation, Weil. **R. 127,** 50
Chromatographische Trennung farbl. Stoffe, Ultrarotspektr., Hoyer. **O. 127,** 166
Chrom/Nickel-Überzüge, Korrosionsbeständigkeit, Hefele. **R. 127,** 186
Chromatographie in der Gasphase, Cremer. **R. 127,** 51
Clematis, Lianen-Sprosse, Ziegenspeck. **R. 126,** 180
Cystein und Cystin, Titration, Kolthoff und Stricks. **R. 126,** 187

Desoxyribonucleinsäure u. Clupein i. Ultrazentrif., Daimler. **O. 127,** 8, 97
Diamant-Flotation, Weavind, Wolf und Young **R. 126,** 188
Diffusion, algebraische Berechnung, Dobrowsky. **O. 126,** 1
Diffusionsströmung, Methode d. Strömungsteiler, Dobrowsky. **O. 127,** 144
Dimethylbutadienperoxyd, Kern und Stallmann. **R. 127,** 58

Dispersionen, kolloide, Fischer. **B. 127,** 42
Dispersoid-Analysenmethoden, Fuchs. **R. 127,** 188
Doppelbrechung bei Kontraktion d. Fasermodells, Ströbel. **R. 127,** 175

Eisen- u. Chrom-Hydroxyd, Daruwalla und Nabar. **O. 127,** 33
Eisensilikat-Sol, Shukla und Gosh. **R. 126,** 161
Eiweiß, Elektrophorese, Grassmann. **R. 126,** 186
Eiweißforschung, Sandegren. **R. 127,** 185
Eiweißgemisch, onkot. Druck, Görtz, Hartmann und Wolff. **R. 126,** 158
Eiweißkomponenten menschl. Plasmas, Surgener, Alexander und Goldstein **R. 126,** 183
Eiweißschichten, mechanische Eigenschaft. oberflächlicher, Dervichian. **O. 126,** 15
Elastizitätsmodul bei Kunststoffen, Szigeti. **R. 126,** 173
Elektrolyt. Zerkleinerung v. Kupfer, Spinedi. **R. 127,** 63
Elektronenmikroskop in d. Metallkunde, Mahl. **R. 127,** 187
Elektronenmikroskopische Stereobilder, Ausmessung, Helmcke und Richter. **R. 126,** 63
Emulsionen u. Suspensionen, Rheologie, Mardles, und de Waele. **R. 126,** 162
Enzymforschung, Weidenhagen. **B. 126,** 157
Ester v. Fettsäuren, Polymerisation, Harrison und Wheeler. **R. 126,** 58

Fadenmoleküle, opt. Anisotropie u. Form, Stuart und Peterlin. **R. 126,** 169
Fadenmoleküle, Lichtstreuungsmessungen, Hengstenberg. **R. 126,** 172
— i. Lösung, Kuhn, W. und H. Kuhn. **R. 126,** 175
Farben, rheolog. Verhalten, Fischer. **R. 126,** 184
— v. Wolle-Perlongemisch., Lanaperlfarbstoffe, Schleicher. **R. 126,** 178
Färbephänomene, mikrosk., Millson und Turl. **R. 127,** 61
Färberei, Schall u. Ultraschall, Bräuer. **R. 126,** 179
Farbmessung in Textilindustrie, Selling. **R. 127,** 62
Farbpigmente, Schnellbestimmung d. Oberfl., Carman und Malherbe. **R. 126,** 161
Fasern u. chemische Verfahrenstechnik, Endress. **R. 126,** 177
— u. Farbstoffe, photochem. u. therm. Einflüsse, Schaeffer. **R. 126,** 178
— synth., Goldstein. **R. 127,** 60
Faserfestigkeit, Messg. u. Deutg., George. **R. 127,** 182
Faserstoffe, Deformationsmechanismus, Kratky, Porod und Treiber. **R. 126,** 178
— ultraviolett-spektrogr. u. röntgenogr. Unters., Kratky. **R. 127,** 59
Fazettenaugen, Polarisationsopt., Menzler und Stockhammer. **R. 126,** 180
Ferrocyankupfermembran, Bildungsmechanism., Freise. **R. 127,** 46
Ferrocyankupfermembranen, osm. Verh., Mibashan. **R. 127,** 46
Fettsäuren, Verbrennung im tier. Organismus, Breusch. **R. 126,** 184
Fibrinogen, Umwandlg. in Fibrin, Shulman und Ferry. **R. 126,** 182
Fibrinogengerinnung, Waugh und Livingstone. **R. 126,** 179
Filtrier- und Löslichkeitsmembranen, Kuhn. **R. 127,** 61
Flachs-Hanf-Ramiefasern, Spiralstrukturen, Roelofsen. **R. 127,** 60
Fließeigenschaften pseudoplast. Stoffe, Lindquist und Sierichs. **R. 126,** 187
Flotation, Blei-Zinkerze, Gründer und Bunji. **R. 126,** 188
— Kobalt-Nickel-Wismuterze, Salzmann. **R. 126,** 64
— selekt., Schulman und Smith. **O. 126,** 20
Flotationsgeschwindigk. u. -Nutzeffekt, Arbiter. **R. 126,** 188
Flotationsschaum, Shiou-Chuan Sun. **R. 127,** 188
Flotationsversuche, Faktorrechnung, Dorenfeld. **R. 127,** 47
Flotationsvorgang, Luftblase, Siedler. **R. 127,** 178
Fluoreszenz organ. Verbindg., Förster. **B. 126,** 54
— v. Willemit-Phosphoren, Hoogenstraaten und Kröger. **R. 126,** 56
— v. Zinkberyllium-Silikat, Kröger und Hoogenstraaten. **R. 126,** 56
Fluoreszierende Festkörper u. Wismut, Kröger und Overbeek. **R. 126,** 56
Fluorverbindungen, organ., Schiemann. **B. 126,** 54
Flüssigkeits-Flüssigkeitsextraktion u. Grenzflächensp., JuChin Chu, Taylor und Levy. **R. 126,** 161
Folienschweißung, v. Hauteville. **R. 127,** 182

Garnstruktur, Schwarz. **R. 126,** 177
Gärungen, Biochemie, Haehn. **B. 127,** 174
Gasruß, Formfaktor, Cohan und Watson. **R. 126,** 55
Gegenstromverteilung, Craig. **R. 127,** 64
Geißel, Elektronenmikrosk. d. -bakt. =, de Robertis und Franchi. **R. 126,** 183
Gelatinefilme, Anisotropie d. Quellung u. Doppelbr., Bromberg und Merekalow. **R. 126,** 60
Gelbildung, Einfluß von Ionen auf Struktur, Thiele und Kienast. **O. 127,** 134
Gelierzeit, Wirkung v. Konzentrat. u. Temperat., Hattiangdi. **R. 127,** 179
Gerbereichemie und -technologie, Stather. **B. 126,** 55
Gerbstoffe, Adstringenzproblem, Küntzel und Grunewald. **R. 126,** 60
Gerbung v. elast. u. koll. Fasern, Batzer und Petry. **R. 127,** 185
Gerbversuche mit Polyamiden, Batzer und Weissberger. **R. 127,** 185
Gerstenstärke, MacWilliam und Percival. **R. 126,** 162
Gibbsit, Oberflächeneigensch., Gregg und Sing. **R. 127,** 51
Gitterfasern, elektronenmikr. Unters., von Herrath und Dettmer. **R. 127,** 61
Glanzmessungen an metallisch. Oberflächen, Elze und Grüss. **R. 127,** 186
Glas, Untersuchg. m. Elektronen, König. **R. 126,** 61
Glyceride, Nährwert, Mattson, Baur und Beck. **R. 126,** 184
Gmelins Handbuch d. anorg. Chemie, **B. 126,** 53
— Handbuch Nr. 10. Selen. **B. 126,** 157
Grenzflächenuntersuchungen an langkett. pol. Verbindg. u. deren biolog. Verhalt., Weitzel, Fretzdorff u. a. **O. 127,** 110
Guayule, Bouychou. **R. 127,** 55

Halbleiter mit Kautschukelastizität, Jarret, J. und Jean Jarret. **R. 127,** 49
Hämoglobinzustand, Anämie, Perutz und Mitchinson. **R. 126,** 181
Harzsäureseife, Leitfähigkeit v. Lösung., Harva. **O. 127,** 132
Hauptsatz, zweiter, in Biologie, Haase. **R. 127,** 45

Heparinwirkg. auf isol. Kerne, Roberts und Andersen. **R. 126,** 183
Heveakultur, afrik., Bocquet. **R. 126,** 162
Histologische Technik, Batzer und Fischer. **R. 127,** 187
Hochmolekulare Lösungen, Dampfdr. u. Entmischg., Jenckel. **R. 126,** 175
Hochmolekulare Lösung, Kettenbeweglkt. u. osmot. Druck, Lang und Münster. **R. 126,** 172
Hochpolymere, mechan. u. elektr. Verhalten, Wolf. **R. 126,** 171
— Kompressibilität bei hohen Drucken, Weir. **R. 126,** 173
— Kristallisation in —, 7. Mitt., Flory, Mandelkern u. a. **R. 126,** 173
— Osmometrie, Cleverdon. **R. 126,** 187
— u. Permutoide mit Wirkungsgruppen, Lautsch und Mitarb. **Berichtigung 126,** 53
— Polymerisationsgrad u. Brechungszahl, Austerweil und Wettly. **R. 126,** 170
— Röntgenstreuung, Bunn. **R. 126,** 168
Hochpolymere Stoffe, Temperatur- u. Frequenzabhängigkeit d. mech. Verhaltens, Schmieder und Wolf. **O. 127,** 65
Hofmann, Fritz, z. 85. Geburtstag, Damm. **R. 127,** 44
Hostacoll C., Schulz und Mehnert. **R. 126,** 166
Hydrierung mit Hilfe bin. Legierg., Reynolds. **R. 126,** 161
Hydrosole, monodispers., La Mer und Dinegar. **R. 126,** 162

Indanthren, Kunz. **R. 127,** 182
Ingenieurschule des Inst. franc. du Caoutchouc, Nico. **R. 126,** 188
Ionenadsorption an Metalloberflächen, Erbacher. **R. 126,** 159
Ionenaustausch, diskontinuierl. u. kontin., Weil. **R. 126,** 187
— in synthet. Harzen, Gupta, Bose u. a. **R. 127,** 44
Ionenaustauscher, Adsorption u. Quellung, Davies und Jones. **R. 127,** 47
— im Labor., Dickel und Titzmann. **R. 127,** 45
— Membranpotential, Bonhoeffer und Schindewolf. **R. 127,** 48
Ionenaustauscherharze, molekulare Adsorption, Davies und Thomas. **R. 127,** 47
— Teilchenvolumina, Gregor, Gustoff u. a. **R. 126,** 158
Ionenaustauschsäulen, Ionophorese, Manecke. **R. 127,** 175
Ionendiffusion durch Zellwände, Davies. **R. 127,** 46
Ionenkettenpolymerisationen, Hamann. **R. 126,** 165
Isobutylen, Polymerisation mit Zinntetrachlorid, Norrish und Russell,. **R. 127,** 58
Isoelektr. Punkt v. lebend. Plasma, Drawert. **R. 126,** 180, **127,** 175

Kaliumäthylxanthat an Bleiglanz, Wadsworth, Conrady u. a. **R. 127,** 52
Kaltverstreckung, Müller. **O. 126, 65**
Kalziumsulfat, koll. Lösung in Äthylenglykol, Gille. **W. K. 126,** 154
Kaolin, Massendichte, Gregg und Behrens. **R. 127,** 186
Kaoline, Teilchengröße, Rossi und Baldacci. **R. 127,** 186
Kaolinisierung, Vetter. **R. 127,** 186
Kapillares Paradoxon, Schultze. **O. 127,** 164
Kapillarsysteme, Elektrochemie feinporiger, Schmid. **R. 127,** 177
Kapillarsysteme, Elektrochemie, Schmid und Schwarz. **R. 127,** 51
Kapillar-Viskosimetrie, Relaxations-Korrektur. Fromm. **O. 126,** 72
Kartoffel-X-Virus, Köhler und Bode. **R. 127,** 62
Katalysatoren f. Gasreaktionen, Wirkungsgrad. Reitlinger. **R. 127,** 53
— $Ni\text{-}SiO_2$, Van Eijk van Voorthuijsen und Franzen. **R. 127,** 178
Katalyse, heterogene, theoret. Grundl., Dowden. **R. 126,** 161
Kationenaustausch an koll. Tonsalzen d. Silb., Mukherjee und Gosh. **R. 127,** 45
Kautschuk, Streckungsmittel m. Ko-Koagulation, Rostler. **R. 127,** 56
Kautschuke, Strukturen u. Elastizität, Thirion. **R. 127,** 56
Kautschukderivate, Ultrarot-Analyse, Salomon und van der Schee. **R. 126,** 163
Kautschuklösungen, Fließverhalten v. konz. GR-S- — Bestul und Belcher. **R. 126,** 168
— Rheologie, Leaman. **R. 127,** 55
Kautschukmilchtechnik, Overbeck. **R. 126,** 165
Kautschuksorten, Kennzeichnung, Inst. Franc. du Caoutchouc. **R. 126, 162**
Kettenreaktionen, durch Enzymsysteme aktiviert, Parravano. **R. 126,** 58
Kieselgele, Textur, Imelik, Teichner u. a. **R. 127,** 179
Kleben von u. mit Kunststoffen, Jordan. **R. 127,** 181
— von Kunststoffen, Saechtling. **R. 127,** 181
Klebstoffe, A. S. T. M.-Standards, **B. 127,** 43
Koagulation von Kolloiden, Bhattacharya und Kumar. **R. 127,** 179
Kohle, Ausdehnung bei Adsorption, Razouk und Gobeily. **R. 126,** 160
— koll. Struktur, Berkowitz. **R. 126,** 161
Kohle-Schwarz, Sorption synth, oberfl. akt. Verb., Rose. **R. 127, 50**
Kohle-Waschverfahren, Yankey und Geer. **R. 126,** 64
Kohlenwasserstoffe, Evans. **R. 127,** 63
Kollagen u. Chitin, Au- u. Cu-dichroism., Schmidt. **R. 126,** 177
— u. Retikulumfibrillen, Neckel. **R. 127,** 64
— Schrumpfungstemp., Gustavson und Nestvold. **R. 126,** 60
Kollagen-Fibrillen, Beyersdorfer. **R. 126,** 178
Kollagene Fibrillen, elektronenmikr. Befunde, Dettmer, Neckel und Ruska. **R. 127,** 61
Kollektorbeweglichkeit u. Bläschenkontakt, Hassialis und Myers. **R. 127,** 52
Kolloide, Entstehung bei Gegenwart v. Elektrolyten, Charmandarian und Andronikova. **R. 127,** 178
Kontaktpotentiale an Grenzfläche Öl—Wasser, Davies. **R. 127,** 53
Kontaktwinkelu.Oberflächenbedeckung,Philipoff, Cooke u. a. **R. 127,** 177
Korngrößen, Richtlinien f. Bestimmg. **R. 127,** 64
Korrosion u. Eisenoxydhydrat-Sol., Charmandarian und Andronikova. **R. 127,** 178
— von Metallen, Holness und Ross **R. 126,** 62
— Netzmittel u., Piatti. **R. 127,** 187
— u. Phasen-Grenzlinien, Auerbach. **R. 126,** 185
Korrosionsschutz, Leichtstahlbau, Wiederholt. **R. 126,** 185
— durch Metallspritzen, Biel. **R. 126,** 62
Krebsproblem, Addink. **R. 126,** 183
Kriechstromfestigkeit von Isolierstoffen, Knappe. **R. 126,** 173
Kristallchemie und -physik metall. Werkst., Halla. **B. 126,** 54

Kunstseide, Dauerstandsuntersuchungen, Brodtmann. **R. 126,** 176
Kunststoffe, Domin. **R. 126,** 165
— Eigenschaft. u. Aufbau, Gäth. **R. 126,** 169
— Metallisierung, Hiesinger. **R. 127,** 188
— Prüfmaschine, Földes. **R. 126,** 186
— Prüfung, van Wijk. **R. 127,** 57
— opt. Verwendbarkt., Wedegärtner. **R. 126,** 56
— auf Polyesterbasis, Müller. **R. 126,** 165
Kunststoffchemie, Müller und Petersen. **R. 126,** 165
Kunststoff-Flammenspritzen, Gemmer. **R. 126,** 188
Kunststoff-Folien für Verpackg. u. ä., Herrmann. **R. 127,** 182
Kunststoff-Forschung, Wesen u. Probleme, Vieweg. **R. 127,** 57
Kunststofftechnik u. Polyäthylen, Schwarz. **R. 126,** 165
Kupfer in Latex u. Gummi, van der Bie. **R. 126,** 63

Lamellenwachstum, Kristalle. I., II., Graf. **R. 127,** 175
Lanaperlfarbstoffe, Schleicher. **R. 126,** 178
Landwirtsch. Versuchsstat., Untersuch., Boischot. **R. 127,** 185
Lanthan-Blau, Moeller u. Quinty. **R. 127,** 54
Latex, Formgegenstände aus —, Lepetit. **R. 126,** 64
— Gummifäden aus —, van Gouweninge. **R. 126,** 64
— Prüfung v. konserv. —, van Gils. **R. 126,** 58
— Schaumgummi aus —, Tjebbes. **R. 126,** 64
— Tauchgegenstände aus —, Lepetit. **R. 126,** 64
— Trocknung geformt. Gegenst., Lepetit. **R. 126,** 64
— Verwendg., Houwink. **R. 127,** 180
— Zusammensetzg. u. Reakt., Kraay. **R. 126,** 58
Latexhaut, Schutzüberzug f. Metalloberfl., Taylor. **R. 126,** 61
Latexmischungen, van Gils. **R. 126,** 58
Latex-Verdicker, Natriumpolyacrylat, Schroeder u. Brown. **R. 126,** 163
Legierungspulver u. Phasengrenzen, Lihl. **R. 126,** 62
Leuchtstoffe an Kathodenstrahlenschirmen, Stericker und Hazel. **R. 126,** 160
Liesegang, Raph. Ed., z. Gedenken, Jäger. **R. 127,** 44
Liesegangsche Ringe, Chatterji und Rastogi. **R. 127,** 47
Linearpolymere, Fasereigenschaften u. Seitenketten, Brewster. **R. 126,** 177
Lipoide und Lipoproteine, Lindgren und Elliot. **R. 126,** 182
Lipoprotein aus menschl. Serum, Oncley, Gurd und Melin. **R. 126,** 180
Lumineszenz, Bandow. **B. 127,** 174
Lumineszierende Systeme, Kröger und Hoogenstraaten. **R. 126,** 56

Mahlen, Waeser. **P. B. 126,** 149
Makromolek. Lösungen, Doppelbrechg., Sadron. **R. 127,** 59
Makromoleküle, Kristallisation, Brill und Mark. **R. 126,** 169
— Synthese im Organismus, Schulz. **R. 126,** 180
— in Technik u. Natur, Henglein. **R. 127,** 185
— Ultrarotspektren, Sutherland. **R. 126,** 170
Mäuseencephalomyelitisvirus, Leyon. **R. 126,** 183
Mech. Eigensch. u. molekul. Feinbau biol. Systeme, Meyer. **R. 127,** 62
Membranen zwisch. Elektrolyt-Lösungen, Hirsch. **R. 126,** 159
Membranpermeabilität, Teorell. **R. 127,** 47
Membranpotential, Ionenaustauscher. I. II. Bonhoeffer ,Miller und Schindewolf. **R. 127,** 48
Metallbeschattung v. Geweben, Bauer. **R. 126,** 63
Metallkorrosion, kolloidchem., Yamaguchi. **W. K. 126,** 155
Metallostyrole, Synthesen mit —, Bachmann und Carlson. **R. 126,** 58
Metall-Proteinbindungen, Klotz und Fiess. **R. 126,** 182
Metallstaube, statische Aufladg., Boyle und Llewellyn. **R. 126,** 61
Metallische Überzüge, Erdmann, **R. 126,** 185
Mikrophotographie, Tonwerte u. Meß-Skala, Höpker. **R. 127,** 187
Mikroskopie, Handbuch d. —, in der Technik. Band V, 1. und 2. Teil, Freund. **B. 126,** 54
Mikroskop. Objekte, Messung, Koomann. **R. 127,** 187
Mischpolyamid, Ecochard und Duveau. **R. 127,** 58
Mischpolymerisate aus Dichloräthylen u. Vinylchlorid, Kränzlein. **R. 127,** 57
— Viskosität verd. Lösung., Alfrey, Goldberg u. a. **R. 126,** 167
Mischpolymerisation, Melville und Bonsall. **R. 126,** 166
— mit Styrol. Dyer und Meisenhelder. **R. 126,** 59
Molekulare Filme, Gerät z. Schubmessung, Heller, Fretzdorf u. a. **R. 126,** 187
Molekülrotation bei Fettsäureestern. Crowe und Smyth. **R. 127,** 47
Muskelähnl. Arbeitsleistg. künstl. hochpolym. Stoffe, Kuhn und Nargitay. **R. 126,** 168
Myosin, Aktingehalt d. Kaninmusk., Hasselbach und Schneider. **R. 126,** 182

Naturkautschuk, Friktionsphänomena, Martinon. **R. 127,** 56
Neopren, typische Verwendungsmöglken, Kirchhof. **R. 126,** 164
Nickelkatalysatoren, Adsorption v. Wasserst., Schuit und de Boer. **R. 127,** 178
Nickelniederschläge u. Glanz, Read und Weil. **R. 126,** 61
Nitrozellulose, elektronenmikr., Ames und Sampson. **R. 127,** 54
Nitrozellulosen, osmot. Druck u. Viskosit., Münster. **R. 126,** 171
Nitrozellulosemoleküle i. Lösung., Lichtstreuungsmethode, Badger und Blaker. **R. 126,** 168
Novolake, Röntgenuntersuchungen, Hunter und Band. **R. 126,** 175
Nyloneinzelfasern, Längung u. Relax., Abbott. **R. 126,** 177

Oberflächen v. Aktivkohlen aus Gasadsorpt., Corrin. **R. 127,** 49
— u. Grenzflächenspannungs-Titration, Colichman. **R. 126,** 160
Oberflächenfilme von Bromphenolblau, Saraswat. **O. 127,** 124
— von Bromthymolblau, Saraswat und Kalyanasundaram. **O. 127,** 129
Oberflächenprüfung, optisch., Lüscher. **R. 126,** 186
Oberflächenspannung, Messung, Heynis und Maaskant. **R. 126,** 185
— Methylester gesätt. Fetts., Nevin, Althouse u. a. **R. 127,** 53

Oberflächentension fester u. flüss. Metalle, Friedel und Crussard. **R. 127,** 178
Oberflächenviskosität, Joly. **O. 126,** 35
Öle f. Textilindustrie, Cibula. **R. 127,** 61
Opaleszenz flüss. Zweikomp.-systems, Zimm. **R. 127,** 48
Orientierung starrer Teilchen, Joly. **O. 126,** 77
Osmometer, Hellfritz. **R. 127,** 187
Osmometrie, v. Hochpolymeren, Cleverdon. **R. 126,** 187
— Hochpolymerer, Cleverdon und Laker. **R. 126,** 174
Osmotische Daten u. Lichtstreuung verd. Lösung., Fox, Flory und Bueche. **R. 126,** 172
Osmotischer Druck, Moelwyn-Hughes. **R. 127,** 45
— Theorie d. Messg., Staverman. **R. 127,** 45

Papierchromatographie, anorg., Milicevic. **R. 127,** 49
— Tropfmeth., Zimmermann und Nehring. **R. 127,** 49
— der Zucker, Cramer. **R. 126,** 160
Papierelektrophorese von Zuckern, Jaenicke. **R. 127,** 175
Partikelschichten, aufgewirbelte, Trawinski. **R. 126,** 59
Passives Eisen in Salpetersäure, Vetter. **R. 126,** 61
— Stromaktivierung, Vetter und Boos. **R. 127,** 52
Pektin u. Stärke, Nitrierung, Vollmert. **R. 127,** 55
Pektinate, Haas-Schulz. **R. 127,** 62
Pektine, Maass. **B. 127,** 43
Perlonfärberei, Ender. **R. 126,** 179
Permeabilitätsverteilung in Zellen, Url. **R. 127,** 183
Petroleum-Chromatographie, Weil. **R. 127,** 176
Pflanzenphysiolog. Praktik., Ruge. **B. 127,** 43
Phenolharze, Chemie, Zinke. **R. 126,** 167
p_H-Meßgerät, Naumann. **R. 126,** 62
Phosphore, sensibilisierte, Kröger. **R. 126,** 56
Photograph. Entwicklungsprozeß, Modellversuche, Jaenicke, Krüger u. a. **R. 127,** 176
— Kolloide, McQueen und Woodward. **R. 127,** 176
— Theorie, chromatogr. Untersuch., James und Vanselow. **R. 127,** 177
Photosynthese, Quanten-Mechanismus, Warburg. **R. 127,** 45
Pigmentproben für Elektronenmikroskopie, Dalle Nogare. **R. 126,** 187
Plasmolyse u. Zellkern, Abele. **R. 126,** 180
— mit Natriumkarbonat, Höfler. **R. 127,** 183
Platin, Oxydschicht, Grubitsch und Tödt. **R. 127,** 178
Plexiglas, spannungsopt. Untersuch., Peuke, **R. 126,** 57
Polyacrylsäure, osmot., viskosim. u. opt., Dobry, Boyer und Kawenoki. **R. 126,** 172
Polyaddukte, techn. Anwendungsmöglk., Orth. **R. 127,** 57
Polyamide, Kristallstruktur, Müller und Herbst. **R. 126,** 59
— polyelektrolytart. Verh., Schaefgen und Trivisonno. **R. 127,** 59
Polyamidabbau, Mechanismus, Achhammer, Reinhardt und Kline. **R. 126,** 176
Polyäthylene, kristall. Anteil, Trillat, Barbezat u. a. **R. 126,** 170
— Schmelzviskosität u. Fließmechanismus, Ueberreiter und Orthmann. **O. 126,** 140
— Elastizit. u. Viskos., Hoff. **R. 127,** 181
Polyäthylen-Struktur, Richards. **R. 126,** 165
Polyester i. Benzol, partiell. Molvol., Batzer und Wiloth. **R. 126,** 170
Polyhalogenide, kinet. Analyse, Salomon und Koningberger. **R. 126,** 166
Polyisobutylen, Viskosität verd. Lösungen, Fox und Fox, J. C. **R. 126,** 167
Polyisoprene, Chlorierung, Kraus und Reynolds. **R. 126,** 57
— Strukturforschung, Sutherland und Jones. **R. 126,** 57
Polykondensate in Flüssigkeiten, Batzer, Holtschmidt u. a. **R. 126,** 165
Polymere, Fließverhalten verd. Lösungen, de Wind und Hermans. **R. 126,** 175
— Ordnung in amorphen u. kristall., Krimm und Tobolsky. **R. 127,** 181
— statistische Mechanik, Flory. **R. 126,** 172
— Säuren, Oberflächenaktivität, Katshalsky und Miller. **R. 127,** 59
— Stoffe, math. Fraktionierungsdaten, Cleverdon, Laker u. a. **R. 127,** 49
Polymerisation, magnetochem. Untersuchg., Hoarau. **R. 126,** 170
— Theorie d. kationisch. —, Plesch. **R. 126,** 166
— durch Wasserstoff i. Met. aktiviert, Parravano. **R. 126,** 165
Polymerisationsreaktionen u. Sauerstoff, Abere, Mark und Hohenstein. **R. 126,** 166
Polymethylpolysiloxan-Polymere, de Malde und Pirani. **R. 126,** 168
Polypeptide und Proteine, Kettenfaltg., Elliott und Ambrose. **R. 126,** 182
Polyphenylene, methylsubstituierte, Claesson, Gehm und Kern. **R. 126,** 166
Polystyrol, Fließverhalten beim Spritzguß, Spencer und Gilmore. **R. 126,** 122
— i. Lösg, spezif. Volum., Heller und Thompson. **R. 126,** 174
— Molekulargew. nach Lichtstreuung u. osmot. Method. Trementozzi. **R. 126,** 170
— techn. Herstellg., Samaras und Perry. **R. 126,** 166
— viskoelast. u. photoelast. Eigenschft., Nielsen und Buchdahl. **R. 126,** 168
Polystyrol-Latex, Lichtstreuung, Dandliker. **R. 126,** 168
Polystyrollösungen, Dielektrizitätskonst., Debye und Bueche. **R. 126,** 59
— thermodyn. Eigenschaften, Schick, Doty und Zimm. **R. 126,** 169
Polystyrolmilch, Sedimentation, Kahler und Lloyd jr. **R. 127,** 59
Polystyrolmolekül, Gestalt u. Strömungsdoppelbrechung, Cerf. **R. 127,** 59
Polytrifluorchloräthylen, Löslichkeit, Hall. **R. 127,** 58
— Schmelztemperatur, Bueche. **R. 127,** 180
Polyvinylalkohol, Fettsäureester, Rheineck. **R. 127,** 58
— u. Polyvinylacetal, Schulz. **R. 127,** 57
Polyvinylacetat-Lösungen, Verdünnungsenergie, Meares. **R. 126,** 172
Polyvinylchlorid, Chlorbestimmung, Schenk und Puell. **R. 126,** 63
— i. Weichmachern, Wesp. **R. 126,** 167
— u. Weichmacher, Knappe und Schulz. **R. 126,** 167
— PCU-Fasern, Lieseberg. **R. 126,** 178
— -Isolierungen, Leuchs. **R. 126,** 167
Polyvinylchloride, Molekulargewichtsbest., Breitenbach, Forster u. a. **O. 127,** 1
Polyvinylderivate, spezif. Wärme, Badoche und Li-Shu-Hua. **R. 126,** 167
Polyvinylpyrrolidon, Molekulargewichtsvertlg., Dialer und Vogler. **R. 126,** 170

Polyurethane und Polyester, cis- und trans-Olefingrupp., Marvel und Young. **R. 126,** 169
Polyurethanfäden, Röntgenstruktur, Zahn. **R. 127,** 60
Potential, elektrochem., De Groot und Tolhoeck. **R. 126,** 158
Preßstoffgleitlager, Kuntze. **R. 126,** 64
Protamin-Kollodium-Membranen, Sollner und Gregor. **R. 127,** 46
Protein, Fasern aus regeneriert. —, Traill. **R. 126,** 177
Proteine, Fraktionierung d. Elektroph., Cann und Kirkwood. **R. 126,** 181
Proteinmercaptide, Hughes. **R. 126,** 184
Protein-Metallverbindg., Klotz und Fiess. **R. 126,** 182
Proteinmoleküle, dielektr. Dispers. u. Strömungsdoppelbr., Edsall. **R. 127,** 62
Protoplasma, Fernwirkung, Keller und Wanderman. **R. 127,** 184
— u. Safranine, Speck. **R. 126,** 180
Protoplasmatische Organisation, Troll. **R. 127,** 183
Pulverkautschuk u. Straßenbelag, Ariano. **R. 126,** 57
Pulvermetallurgie, Benesovsky. **R. 126,** 185
- Schwarzkopf. **R. 126,** 184

Quarzfäden, Eberhardt, Kern und Klumb. **R. 126,** 59
Quecksilberelektrode, Oxydfilme, El Wakkad und Salem. **R. 126,** 160
Quellung u. Entqu. vernetzter hochmolekul. Stoffe, Jenckel und Cossmann. **O. 127,** 83

Radioaktive Ionen, Austauschvorgang, Simnad und Ruder. **R. 126,** 161
Reagenzpapiere z. Porenprüfg. u. Nachweis v. Metall., Kuzelnigg. **R. 126,** 185
Reifencord, therm. Abbau, Conrad, Tripp und Mares. **R. 127,** 60
— II., therm. Abbau, Tripp, Mares u. a. **R. 127,** 182
Rekristallisationswärme an Kupferdrähten, Bockstiegel und Lücke. **R. 127,** 63
Rheolog. Parameter v. Flüssigkt., Weltmann. **R. 126,** 186
Ribonukleotide, Ionenaustausch-Trennung, Coohn. **R. 126,** 181
Rinderauge, elektronenmikroskop., Ruska und Schwarz. **R. 126,** 177
Rißprüfverfahren, radioaktive Indikatoren, Kaindl und Mathiaschitz. **R. 126,** 185
Rohkautschuk, Plastizität, Heinisch. **R. 126,** 164
— Vulkanisationsvermög., Thirion. **R. 126,** 164
Röntgenküvette für Kleinwinkel, Kahovec und Treiber. **R. 126,** 186
Ruß in Seifenlösungen, Ray und Hutchinson. **R. 127,** 44

Salben, Penetration u. Tiefenwirkg., Jacobi und Lantzsch. **R. 127,** 184
Schall u. Ultraschall i. Färberei, Bräuer. **R. 126,** 179
Schellack-Lösungen, Depolarisation. d. Streulicht., Basu. **R. 127,** 175
Schleif- und Poliermittel, Burkart. **R. 127,** 177
Schmierflüssigkeiten, Sol-thixotropes Verhalt., Häussler. **O. 126,** 102
Schmieröle, „Statische Tragfähigkeit", Ubbelohde. **O. 126,** 120
— Normblattentwürfe, Urlass. **R. 127,** 187
Schutzüberzüge, Chemie, Wittcoff. **R. 126,** 188
Sedimentationsgleichgewichte IV u. V., Wales. **R. 126,** 173, 174
Sedimentationskonstanten u. Fresnelsches Beugungsstr., Kegeles und Gutter. **R. 127,** 46
Sietenketten-Orientierung u. Fasereigensch., Brewster. **R. 126,** 177
Serumalbumin, Azorbinverdrängung, Ott und Kallee. **R. 127,** 40
Sieben und Sichten, Waeser. **P. S. 127,** 169
Siebmaschinen, Kluge. **R. 127,** 64
Silberimprägnations-Methode, Bielschowsky-Gros, Lipp. **R. 126,** 186
Silberjodid-Niederschlag, Mirnik und Tezak, **R. 127,** 54
Silbernitrat-Natriumjodid, Fällung, Mirnik und Tezak. **R. 127,** 54
Silicon-Kautschuk, Gregory. **R. 127,** 55
Sinterwerkstoffe, warm u. zunderfest, Kieffer und Benesovsky. **R. 126,** 62
Spateisenstein, Aufbereitung, Gleichmann. **R. 127,** 188
Spateisensteinschlämme, Aufbertg., Gerth. **R. 126,** 188
Spreitungsversuche, Neudert. **O. 126,** 104
Spritzmetallbeläge, Korngröße, Koch. **R. 126,** 185
Stäbchenförmige Teilchen u. Strömungsdoppelbrechung, Joly. **R. 127,** 179
Stahl, Adsorption v. polaren Verbindungen, Cook und Hackerman. **R. 127,** 177
Stärke, Xanthogenat, Oberhauser, Morales u. a. **R. 127,** 55
Staubfadenhaare, Roelofsen und Houwink. **R. 126,** 60
Staublungenerkrankungen, Jötten und Gärtner. **R. 126,** 157
Staubwolken u. Pulver, elektrost. Entzündbarkt., Boyle und Llewellyn. **R. 126,** 61
Stearinsäure u. feine Pulver, Hirst und Lancaster. **R. 127,** 52
Stefanscher Satz für assoziierte Flüssigkeiten, Tollert. **R. 126,** 161
Strömung einer Flüssigkt. in kreiszylindr. Rohren, Gerbes. **R. 126,** 159
Strukturretardationen in Zellen, Inoué. **R. 126,** 186
Styrol, Katalysatoren bei Polymerisation. Haward Simpson. **R. 127,** 57
— Photopolymerisation, Burnett. **R. 127,** 180
— -Polymerisation, Elly, Harward und Simpson. **R. 127,** 57
Styrolpolymerisation u. Diacylperoxyde, Cooper. **R. 127,** 180
Suspensionen, Lichtdurchgang, Lothian und Chappel. **R. 127,** 46

Tabakmosaikvirus, Williams und Steere. **R. 126,** 183
— -Protein, elektronenopt., Kausche und Lwowsky. **R. 126,** 180
Tagungsbericht: Stärketagung 1952 in Detmold, Rüggeberg. **T. 127,** 41
Teflon, Unters. mit radioakt. Indik., Berry und Peterson. **R. 127,** 58
Teilchengröße, Gitterstörungen, Interferenzzählrohr, Fricke und Heinle. **R. 126,** 63
— feiner Pulver, Rossi und Baldacci. **R. 127,** 186
Textilfasern, Photolyse u. Faserfeinbau, Sippel. **O. 127,** 79
— Erholungsfähigkeit, Susich und Bakker. **R. 126,** 176

Textil-Forschung im Jahre 1950, Steele, Wakeham u. a. **R. 126,** 60
Textilgebiet, Fortschrittsbericht. **B. 127, 44**
Textilien aus Zellulose, Veredlung, Weiss. **B. 126,** 158
Textilrohstoffe, Indentifizierung, Textile Institute. **B. 127,** 43
Theoretische Physik, Einführung, Hund. **B. 126,** 155
Tonerdefilme, Orientierungseffekte, Milligan und Weiser. **R. 127,** 186
Tonsuspensionen, Filtration, v. Engelhardt und Schindewolf. **O. 127,** 150
Tonsuspensionen, Mess. d. Versteifg., Gründer und Ghisoiu. **R. 127,** 63
Toxizität, molekulare Deutung, Seifriz. **R. 126,** 184
Tropfenbildung, Hayworth und Treybal. **R. 126,** 158
Trypaflavin-Agglutination, Wagner und Bredehorst. **R. 127,** 184

Uebermikroskopie, Polymerisationsabdruckverf., Mennenöh und Fahnenbrock. **R. 126,** 63
Ultraschall u. elektrolyt. Vorgänge, III, IV u. V, Roll. **R. 126,** 159, **127,** 187
— Prüfung großer Schmiedestücke, Felix. **R. 126,** 62
— in Technik, Thiede. **R. 126,** 62
Ultraschallfelder, Sichtbarmachung, Rust und Drubba. **O. 127,** 38
Ultraschallwellen, chem. Wirkungen, Lindström und Lamm. **R. 127,** 44
Ultrazentrifuge, Universalregistriermethode, Daimler. **O. 127,** 8
— Beyerle. **R. 126,** 186
— u. Registriermethode, Daimler. **O. 127,** 97

Verleimungen mit Kunststoffen, Stäger. **R. 127,** 188
Vernetzg. i. konz. Polymerisatlösg., Fordyce und Ferry. **R. 126,** 59
Virusarten, Schäfer, Munk und Armbruster. **R. 127,** 184
Viskosimeter, DIN-Entwurf, Umstätter. **R. 127,** 187
Viskosität v. Mischungen, Arrhenius-Formel, v. Kerekjarto. **R. 127,** 175
— binär. Flüssigkeitsmischungen, Balazs. **R. 126,** 158
— und Konstitution, Grunberg. **O. 126,** 87
— als Materialkonstante, Umstätter. **O. 126,** 108
Viskositätsdaten, emprische Analyse, Hall und Fuoss. **R. 126,** 186
Vitalfärbung pflanzl. Zellen, Drawert. **R. 126,** 63
— v. Zellen, Wiesner. **R. 127,** 183
Vitamine A, D, chromatogr. Trennung, Brüggemann, Krauss und Tiews. **R. 127,** 176
Vulkanisation, synth. Kautschuke n. Peachey. Bekkedahl, Quinn u. a. **R. 126,** 163
Vulkanisationsbeschleuniger, Entaktivierungseffekt, Hildenbrand. **R. 126,** 163

Wachstum u. Zellteilung, Lettré. **R. 126,** 183
Wärmehaltungsvermögen v. Kleidung, Hohls. **R. 127,** 60
Waschmittellösungen, Elektrophor. v. Pigmentteilchen, Kling und Lange. **O. 127,** 19
Wasserstoffbrückenzehnring, Hoyer. **W. K. 126,** 52
Wasserstoff-Überspannung u. oberfl.-akt. Verbindg., Misch und Bernstein. **R. 127,** 44
Weichmacher, Gelierfähigkeit, Schmidt. **R. 126,** 164
— Ultrarotanalyse, Haslam, Soppet und Willis. **R. 126,** 165
Weissenberg-Effekt u. Kontinuumsmechanik, Schreck und Wille. **R. 126,** 98
Wirbelsichter, Böttger. **R. 126,** 64
Wolfram, Adsorpt. v. K. Knauer und Kühl. **R. 127,** 49
Wolframpulver, Teilchen-Agglomeration, Kopelman und Gregg. **R. 127,** 47
Wolle, Entfettung v. Rohw., Fong, Yeiser u. a. **R. 126,** 188
— in Lösungen v. Salzen u. Säuren, Bogaty, Sookne und Harris. **R. 126,** 176
— Modifizierg. mit Beta-Propiolacton, Jones und Lundgren. **R. 126,** 176
— Plastizität, Ripa und Speakman. **R. 126,** 177
— u. synth. Polyamide, Jackson. **R. 126,** 178
— Verfilzen, Sookne Bogaty, u. a. **R. 127,** 181
— Verfilzung, Sookne, Bogaty u. a. **R. 127,** 182
Wollcystin u. Natriumbisulfit, Schuringa, Schooneveldt u. a. **R. 126,** 177
Wollschmälze, Mineralöl, Truter. **R. 126,** 179
Wollwachs, Wasser-in-Öl-Emuls., Horner und Truter. **R. 127,** 48

Xanthogenierung, im Faserverband, Hess, Kiessig und Koblitz. **R. 127,** 60

Zellen, elektrische Ladung, Fritze. **R. 127,** 183
Zellmembran, Mödell, Ross. **R. 127,** 179
Zellulose, übermolekularer Aufbau, Treiber. **R. 126,** 59, 176
— mit Vinylpolymeren, Landalls und Whewell. **R. 127,** 55
Zelluloseacetatfäden, Strukturorientierung, Morey und Martin. **R. 126,** 179
Zellulose-Ester, Schmelzumwandlung, u. glasart. Zust., Mandelkern und Flory. **R. 127,** 50
Zellulosefasern u. Acrylat-Harze, Nowakowski. **R. 127,** 61
— u. Nitrate, Morphologie, Staudinger. **R. 127,** 60
— Struktur u. mech. Verh., Herrent und Lude. **R. 126,** 178
Zerkleinerung v. Lebensmitteln, Mialki. **R. 126,** 184
Zerstäubungstrocknung u. -Krist., Klitzsch. **R. 126,** 188
Zinksulfid-Aktivatoren, Kröger. **R. 126,** 56
Zuckergele m. Polykieselsäure, Henglein und Anders. **R. 127,** 179
Zweiter Hauptsatz in Biologie, Haase. **R. 127,** 45
Zwischenschicht-Eigenschaften v. Kohlenwasserstoff-Syst., Michaels und Hauser. **R. 127,** 52
Zwischenschicht-Spannung, Kohlenwasserstoffe geg. Wasser, Rose und Seyer. **R. 127,** 52

Für die Schriftleitung verantwortlich: Für Originalarbeiten Prof. Dr. F. H. Müller, Marburg/Lahn und für Referate Prof. Dr. Lothar Hock, Marburg/Lahn
Anzeigenverwaltung: Dr. Karl Niedermeyer, Frankfurt a. M.-West, Georg-Speyer-Straße 76
Verlag von Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, Holzhofallee 35 — Lizenz Nr. US-W-2040
Satz und Druck bei W Carl Winter, Darmstadt

MITTEILUNGEN
DER
KOLLOID-GESELLSCHAFT

Sitz der Gesellschaft: Köln-Brück, Wiehler Straße 7. — Geschäftliche Korrespondenz: Prof. Dr. H. Thiele, Kiel, Hardenbergstraße 16 — Wissenschaftliche Korrespondenz: Prof. Dr. H. Erbring, Köln-Brück, Wiehler Straße 7 — Zahlungen sind zu richten auf Postscheckkonto: Kolloid-Gesellschaft e. V. Postscheckkonto Hamburg Nr. 50489.

Neue Folge Nr. 4 *Juli 1952*

Vereine und Tagungen

Die Union Internationale de la Chimie hält ihre 17. Konferenz vom 13. – 19. August 1953 in Stockholm unter dem Vorsitz von Prof. Tiselius ab. Vorgesehen sind Symposien über Holzchemie (ohne Zellulose), Kunststoffe und Fette. Gleichzeitig wird in Stockholm auch ein Kongreß für physikalische Chemie abgehalten werden. Es wurde vorgeschlagen, die 18. Konferenz im Jahre 1955 gleichzeitig mit einem Kongreß über organische Chemie in der Schweiz abzuhalten. Ein Beschluß ist von schweizerischer Seite noch nicht gefaßt worden.

Die vierte Hauptversammlung des Vereins für Gerbereichemie und -technik wird vom 11.–13. September 1952 in Konstanz stattfinden.

Die diesjährige Vortragsveranstaltung der Deutschen Gesellschaft für Fettwissenschaft e. V. findet vom 6. – 10. Oktober 1952 in Düsseldorf statt. Aktuelle Probleme der Fettforschung werden in Vorträgen behandelt werden. Einzelheiten des Programms werden später mitgeteilt.

Vom 11. – 19. Oktober 1952 findet in Düsseldorf in Verbindung mit der Kunststoff-Tagung 1952 die erste Fachmesse und Leistungsschau der deutschen Industrie statt. Sie soll einen Überblick über das gesamte Kunststoffgebiet geben (einschließlich Chemiefasern).

Gegenüber 1939 gibt es in Deutschland Ende 1951 mit 760 wissenschaftlichen Zeitschriften noch 13% weniger. Geisteswissenschaften, Naturwissenschaften und Technik haben rund die Hälfte der früheren Blätter verloren.

Personalnachrichten

Anläßlich der Hauptversammlung der Gesellschaft Deutscher Chemiker in Frankfurt/Main wurden am 19 Mai 1952 folgende Ehrungen verliehen:

Prof. Dr. phil. Constant Griebel, Berlin, ehem. Abteilungsleiter am Inst. für Lebensmittel-, Arzneimittel- und gerichtliche Chemie Berlin, wurde auf Vorschlag der GDCh-Fachgruppe „Lebensmittelchemie" für seine Verdienste und Leistungen als Forscher und Gutachter auf dem Gesamtgebiet der Lebensmittelchemie, insbes. für seine mikrochemischen Arbeiten, die weit über Deutschlands Grenzen bekannt geworden sind, die „Joseph-König-Gedenkmünze" verliehen;

Prof. Dr. R. Schwarz, Aachen, Direktor des anorganisch-chemischen Inst. der T. H. Aachen erhielt „in Anerkennung seiner hervorragenden wissenschaftlichen Leistungen auf dem Gebiet der Anorganischen Chemie, insbes. seiner umfangreichen Untersuchungen auf dem Gebiet der Silicum-Verbindungen, die zur Entwicklung neuartiger Stoffklassen geführt haben", den Alfred-Stock-Gedächtnispreis;

Prof. Dr. K. Freudenberg, Ordinarius für Chemie und Direktor des Chemischen Inst. der Universität Heidelberg empfing „für seine grundlegenden Arbeiten auf dem Gebiet der hochmolekularen Naturstoffe wie Zellulose, Stärke, Insulin, vornehmlich für die biochemische Synthese des Lignins, weiterhin für eine große Zahl erfolgreicher Untersuchungen über Gerbstoffe, Zucker und die Schardinger-Dextrine und seine auf breiter Basis durchgeführten stereochemischen Forschungen" die Emil-Fischer-Medaille;

Prof. Dr. Dr. med. h. c. Dr.-Ing. e. h. G. Ehrhart, Leiter der pharmazeutisch-chemischen Laboratorien der Farbwerke Höchst, wurde „in Anerkennung seiner hervorragenden wissenschaftlichen Leistungen auf den verschiedensten pharmazeutisch-chemischen Gebieten, insbes. aber auf Grund seiner bahnbrechenden Arbeiten auf dem Gebiet der Diphenylmethan-Reihe", die Adolf-von-Baeyer-Denkmünze verliehen.

Zu Ehrenmitgliedern der Gesellschaft Deutscher Chemiker wurden ernannt: Prof Dr. Dr. h. c. Dr.-Ing. e. h. Otto Hahn, Göttingen, Prof. Dr. Dr. phil. h. c. Dr.-Ing. e. h. J. Arvid Hedvall, Göteborg; Prof. Dr. ès-sc. Pierre Jolibois, Paris; Prof. Dr. Dr. h. c. P. Karrer, Zürich; Prof. Dr. Dr. h. c. Robertus Alexander Todd, Cambridge.

Prof. Dr. W. Hückel, Ordinarius für Pharmazeutische Chemie und Direktor des Pharmaz. Inst. der Universität Tübingen, wurde zum ausländischen Mitglied der Finnischen Akademie der Wissenschaften ernannt.

Dr. phil. Erwin W. Müller, Abteilungsleiter am Kaiser-Wilhelm-Institut für Physikalische- und

Die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten die KOLLOID-ZEITSCHRIFT zum Vorzugspreis mit 20% Ermäßigung

Elektrochemie und a. o. Prof. an der Freien Universität Berlin-Dahlem (West) wurde „in Ansehung seiner hervorragenden Verdienste um die Entwicklung des Feldelektronen-Mikroskopes" die Karl-Friedrich-Gauß-Medaille durch die Braunschweigische Wissenschaftliche Gesellschaft verliehen.

Prof. Dr. E. A. Hauser, Prof. d. Kolloidchemie am Massuchusetts Institut für Technologie in Cambridge, USA, seit 1949 Visiting Professor of Colloid Chemistry am Worcester Polytechn. Inst., erhielt den Grad eines Doktors of Science ehrenhalber bei den Commensement Exercises dieses Instituts am 14. Juni 1951.

Prof. Dr. Dr. h. c. O. Bayer, Direktor der Farbenfabriken Bayer/Leverkusen wurde anläßlich seines 25-jährigen Dienstjubiläums in Anerkennung seiner großen Verdienste „die Gauss-Weber-Medaille" verliehen.

Prof. Dr. H. v. Wartenberg-Göttingen wurde zum Doktor der Naturwissenschaften ehrenhalber an der Techn. Hochschule Aachen ernannt. Er feiert in diesem Jahre sein 50-jähr. Doktorjubiläum.

Prof. Dr. K. Dimroth, Direktor des Instituts für physiologische Chemie, Marburg-L., hat einen Ruf auf das Ordinariat für Chemie an die Universität Marburg als Nachfolger von Prof. Meerwein erhalten.

Zu neuen Inhabern der Friedensklasse des Ordens „Pour le merite" wurden berufen: Prof. Dr. phil. Dr. e. h. Dr. h. c. Dr.-Ing. e. h. Otto Hahn, Göttingen, Präsident der Max-Planck-Gesellschaft, Inhaber des Nobelpreises für Chemie 1944. — Prof. Dr. phil. Dr. med. h. c. Dr.-Ing. e. h. Dr. h. c. Dr. sc. M. v. Laue, Direktor des Max-Planck-Instituts für physikalische Chemie in Berlin-Dahlem, Inhaber des Nobelpreises für Physik 1914. — Prof. Dr. phil. med. O. Warburg, Direktor des KWI für Zellforschung Berlin, Inhaber des Nobelpreises für Medizin 1931. —

Prof. Dr.-Ing. O. Glemser, Prof. für Anorgan. Chemie an der T. H. Aachen, erhielt einen Ruf auf den a. o. Lehrstuhl für Anorgan. Chemie an der Universität Heidelberg und gleichzeitig einen Ruf auf den Lehrstuhl für Anorgan. Chemie der Universität Göttingen, den er inzwischen angenommen hat.

Direktor Prof. Dr. F. Patat, Basel, wissenschaftl. Abtlg. der Hoffmann-La Roche AG., hat den Ruf auf den Lehrstuhl für chemische Technologie an der T. H. Hannover angenommen.

Prof. Dr. A. Rieche, Wolfen, Leiter des Forschungslaboratoriums der Farbenfabrik Wolfen, bekannt durch seine Arbeiten über organische Peroxyde, erhielt einen Lehrauftrag für „Spezielle Organische Chemie", an der Universität Halle.

Prof. Dr. G. Schikorr, Stuttgart, erhielt einen Ruf an die Chemische Landesuntersuchungsanstalt Stuttgart, um dort ein Korrosionslaboratorium einzurichten und zu leiten.

Dr.-Ing. F. Seel, bisher München, wurde zum a. o. Prof. für „Chemie insbes. analytische Chemie" an der Universität Würzburg ernannt.

Dr. habil. Karl-Ernst Schulte, München, wiss. Mitglied der Deutschen Forschungsanstalt für Lebensmittelchemie München, Privatdozent für Pharmazeutische Chemie und Lebensmittelchemie, wurde zum apl. Prof. ernannt.

Emerit. Prof. Dr. R. Wintgen, Köln-Marienburg, ehem. Dir. des Inst. für physikalische Chemie und Kolloidchemie der Universität Köln, bekannt durch zahlreiche kolloidchemische Arbeiten, vollendete am 13. Juni 1952 sein 70. Lebensjahr.

Prof. Dr. F. Hein, Direktor des Inst. für Anorgan. Chemie und stellvertr. Direktor des Inst. für Organ. Chemie, geschäftsführender Direktor der Chemischen Institute der Universität Jena, Mitglied der Sächsischen Akad. der Wissenschaften, bekannt durch seine Arbeiten über Komplexverbindungen, feierte am 30. Juni seinen 60. Geburtstag.

Prof. Dr. phil. B. Helferich, Bonn, Direktor des Chemischen Instituts d. Universität Bonn, Inhaber der Emil-Fischer-Medaille der GDCh, besonders bekannt durch seine Arbeiten über Kohlehydrate und Fermente, feierte am 10. Juni seinen 65. Geburtstag.

Prof. Dr. A. Schleede, Ladenburg/Neckar, ehem. Ordinarius für Anorganische Chemie an der T. H. Berlin, bes. bekannt durch seine Arbeiten über Leuchtstoffe, feierte am 19. Juni seinen 60. Geburtstag.

Prof. Dr. phil. F. Skaupy, Berlin-Lichterfelde, bekannt durch seine Arbeiten auf dem Gebiet der Pulvermetallurgie und sein Buch über Metallkeramik, vollendete am 20. Juni 1952 sein 70. Lebensjahr.

Prof. Dr. Dr. med. vet. h. c. W. Heubner, o. Prof. für Pharmakologie an der Freien Universität Berlin-Dahlem (West), Mitglied zahlreicher in- und ausländischer wissenschaftl. Gesellschaften, vollendete am 18. Juni 1952 sein 75. Lebensjahr.

Prof. Dr. phil. Dr. phil. nat. h. c. Dr.-Ing. e. h. Walter Reppe, Leiter der wissenschaftl. Forschung der BASF Ludwigshafen, Inhaber der Adolf von Baeyer-Denkmünze der GDCh sowie der Gauss-Medaille der Braunschweigischen Wissenschaftl. Gesellschaft und der Dechema-Medaille, bekannt durch seine grundlegenden Arbeiten auf dem Gebiete der Acetylen-Chemie und der Entwicklung entspr. großtechnischer Verfahren, feiert am 29. Juli 1952 seinen 60. Geburtstag.

Verstorben: Prof. Dr. J. Matula, Wien, Wasagasse 9 – ein langjähriges Mitglied der Kolloid-Gesellschaft und Mitarbeiter von Wolfgang Pauli und Landsteiner am 14. Juni 1952.
Prof. Dr. K. H. Meyer, Prof. für organ. Chemie an der Universität Genf am 14. April 1952.

Neuanmeldungen

Prof. Dr. Ernst A. Hauser, Vorstand des Kolloidchemischen Laboratoriums des Massuchusetts Inst. of Technology, Cambridge, Massuchusetts USA, 77 Massuchusetts Avenue.

PHARMAKOLOGIE

Von Prof. Dr. **J. M. Gaddum**
Pharmakolog. Institut der Universität Edinburgh
Übersetzt und ergänzt nach der dritten Auflage von Prof. Dr. **W. Schroeder** (Frankfurt/Main)
XVI, 408 Seiten mit 75 Abbildungen, 1952. Preis: geb. DM 23,—

In kurzer Zeit erlebte das Gaddumsche Lehrbuch in England mehrere Auflagen und wurde das gebräuchlichste Lehrbuch an den Universitäten. Es ist kein Lehrbuch für den Studenten, mit dem er sich schnell für das Examen vorbereiten kann, sondern ein wirkliches Lehrbuch im harten Sinne des Wortes. Trotz mässigen Umfanges bringt es die gesamte Pharmakologie, aufbauend auf der Physiologie und pathologischen Physiologie.

Aus dem Inhalt:

Die Nahrung: Anorganische Fette und Salze — Vitamine — Hormone bekannter Struktur — Zentralnervensystem: Erregende Substanzen — Narkotika — Gehirn — Körpertemperatur — Sensible Nerven — Motorische Nervenendigungen — Muskeln — Verdauungskanal — Kreislauf — Blut — Niere — Atmung — Proteine — Toxische Elemente — Lebenzerstörende Substanzen — Chemotherapie: Würmer und Protozoen — Chemotherapie: Bakterien—Allgemeine Pharmakologie—Schlüssel für chemische Bezeichnungen.

VERLAG DR. DIETRICH STEINKOPFF · DARMSTADT

Die organischen Fluorverbindungen in ihrer Bedeutung für die Technik

Von Prof. Dr. **Günther Schiemann**
Direktor des Instituts für Technische Chemie der Universität Istanbul
a. o. Prof. an der T. H. Hannover

(Technische Fortschrittsberichte Band 52)

VIII, 221 Seiten mit 8 Abbildungen, 1951, Brosch.: DM 24,—, Ganzl.: DM 26,—

Die reiche Erfahrung des Verfassers auf dem Fluor-Gebiet kommt in dieser kritisch geschriebenen Monographie vorteilhaft zur Geltung. Es ist eine Darstellung entstanden, welche für den wissenschaftlich wie für den technisch interessierten Organiker von großem Wert ist.

Angewandte Chemie

Diese wertvolle Zusammenfassung mit umfangreichem Patent- und Schrifttumsverzeichnis der wichtigsten Ergebnisse der Chemie organischer Fluorverbindungen und ihrer technischen Anwendungen, gibt einen knappen, aber erschöpfenden Überblick über ein neues Gebiet.

VDI-Zeitschrift

VERLAG DR. DIETRICH STEINKOPFF · DARMSTADT

SEP 12 1952 FILE IN STACKS

Die Glaselektrode und ihre Anwendungen

Von **Dr. Ludwig Kratz** (Landshut)

XII, 377 Seiten mit 77 Abb. und 20 Tabellen (1950) — Preis: brosch. DM 41,50, geb. DM 44,—
(Wissenschaftliche Forschungsberichte Band 59)

Hauptkapitel des Buches: Einführung — Grundlagen und Methoden der p_H-Messung mit der Glaselektrode — Anwendungen der Glaselektrode zur p_H-Bestimmung, p_H-Titration und als Bezugselektrode bei p_H-Untersuchungen

Ziel des Buches sei mit den Worten des Autors charakterisiert: „Das Buch, das als Ergebnis einer langjährigen, ständigen Berührung mit der Praxis entstanden ist, versucht, der wissenschaftlichen, wie der technischen Fragestellung in gleicher Weise gerecht zu werden." Wenn ein Praktiker wie Kratz sich einer derartigen Aufgabe unterzieht, so darf man auf ein Werk rechnen, welches durch Fülle und Zuverlässigkeit des Gebotenen seinen Wert beweist. — Bei der vielseitigen Anwendung der Glaselektrode wird das Buch auf weitgehendes Interesse rechnen dürfen.

Zeitschrift für phys. Chemie

Das ausgezeichnete Buch aus der Feder eines in den Jenaer Glaswerken an der Entwicklung der Glaselektrode maßgeblich beteiligten Fachmannes, bei dem die Erfahrungen mit der Glaselektrode aus der ganzen Welt zusammenliefen, ist eine vorzügliche Einführung in alle Fragen und Anwendungsgebiete, die mit der Glaselektrode zusammenhängen.

Physikalische Blätter

Wenn der Verfasser in seinem Vorwort zum Ausdruck bringt, daß das Buch den Benutzer in die Lage versetzen soll, die zur Lösung seiner Aufgabe bewährten Wege einzuschlagen wenn nötig, neue Wege zu beschreiten, so dürfte dieses Ziel erreicht sein. Man wird das Buch gern als sicheren Führer durch das nicht einfache Meßgebiet zur Hand nehmen.

Chem. Ing. Technik

Es würde für den Wissenschaftler unserer Industrie außerordentlich schwierig sein, wenn er sich der Mühe unterziehen müßte, die umfangreiche Literatur über die Glaselektrode und deren Anwendung im Original zu beschaffen und zu studieren. Daher ist es besonders erfreulich, daß das vorliegende Buch einen so umfassenden Überblick gibt, daß die Originalliteratur entbehrt werden kann.

Tonindustrie-Zeitung und Keramische Rundschau

Kratz kommt das besondere Verdienst zu, mit seinem vorliegenden Bericht das erste deutsche Buch über die Glaselektrode veröffentlicht zu haben. — Das Buch wird sicher dazu dienen, den wichtigen Schritt vom Laboratoriumsgerät zum praktischen Betriebsgerät zu fördern.

VDI-Zeitschrift

Das Erscheinen des vorliegenden Bandes der wissenschaftlichen Forschungsberichte muß auf das wärmste begrüßt werden, ist doch hiermit endlich auch in deutscher Sprache eine zusammenfassende Abhandlung über die in der Literatur so häufig zitierte Glaselektrode und ihre Anwendung auf den Büchermarkt gelangt. Es gelangt dem Buch zum besonderen Vorteil, daß der Herausgeber den wissenschaftlichen Mitarbeiter der Jenaer Glaswerke als Verfasser gewinnen konnte, da bekanntlich die Schottwerke einen sehr beachtlichen Beitrag zur Entwicklung der Glaselektrode geliefert haben.

Chemiker-Zeitung

VERLAG DR. DIETRICH STEINKOPFF · DARMSTADT